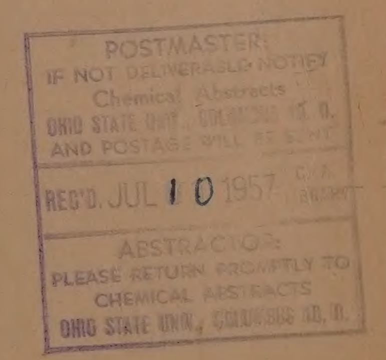
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 4

АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. главного редактора), *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-03193 Подписано к печати 30/IV—1957 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,96+1 вкл. Уч.-изд. л. 11,8 Заказ 1325. Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

И. И. КОРНИЛОВ

МЕТАЛЛОХИМИЯ И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ЗАДАЧИ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 27 сентября 1956 г.

1. К ВОПРОСУ О МЕТАЛЛОХИМИИ КАК НАУКЕ

Систематические исследования химического взаимодействия металлов начались с конца прошлого столетия. Первая работа Курнакова «О взаимных соединениях металлов», опубликованная в 1899 г. [1], положила начало многочисленным исследованиям в этом направлении. Следует указать на работы по изучению равновесий металлических систем Байкова [2], Степанова [3], Уразова [4] и др. Исследования Курнакова, Байкова и других в области металлических образований привлекли в свое время большое внимание Менделеева в связи с его работами по теории растворов и химических соединений [5]. Аналогичного характера работы проводились и за рубежом. Следует отметить исследования в этом направлении Таммана в Германии [6], Аустена в Англии [7], ле-Шателье во Франции [8] и других авторов. Последующие исследования диаграмм состояния металлических систем развивались в связи с общим прогрессом физико-химического анализа, основанного Курнаковым [9].

В развитии исследования взаимодействия металлов большое значение имел периодический закон химических элементов Менделеева. Изучение металлических сплавов, развивающееся на основе периодического закона и учения о равновесиях, постепенно превратилось в научную дисциплину, получившую название металлохимии.

Современная металлохимия развилась из химической металлографии, названной так впервые в 1936 г. Курнаковым [10]; затем она получила название химии металлических сплавов, данное Агеевым [11], и теперь объединилась под общим термином металлохимии [12]. Металлохимия развивается на стыке общей и неорганической химии, физической химии и физико-химического анализа с физикой твердого тела, металлофизикой и кристаллохимией.

Общие задачи металлохимии, определившиеся в процессе ее развития, выражаются в следующем виде: «Изучение химического взаимодействия металлических элементов периодической системы друг с другом или с металлоидами в случае образования последними растворов и соединений с металлическим характером связи и установление общих закономерностей образования и строения широкого класса растворов и соединений металлов».

Металлохимия представляет собой химию ангидридных растворов и соединений, химию атомных отношений, в результате взаимодействия которых образуются или твердые растворы, или металлические соединения переменного или постоянного состава. Причем, как правило, подобные соединения металлов не подчиняются теории валентности. Это характерное отличие химии металлических элементов образования многих

соединений металлов, не соответствующих теории валентности, делает ее более богатой и содержательной, чем это имеет место в химии соединений неметаллов.

Нет ни одного класса неорганических или тем более органических веществ, в которых так сильно проявлялась бы способность изоморфного замещения или внедрения чужеродных атомов в кристаллическую решетку металлов, как это имеет место при образовании различных металлических твердых растворов. Эти твердые растворы образуются также между металлическими соединениями [13]. В этом отношении с твердыми растворами металлов и металлических соединений в какой-то степени могут сравниваться лишь природные неорганические соединения — минералы, где также в значительной степени проявляется способность изоморфного замещения ряда соединений (например соединения типа окислов, сульфидов, силикатов и др.)

Между твердыми растворами металлов и их соединений и твердыми растворами минералов имеется во многих отношениях аналогия. Например, многие железные метеориты представляют собой твердые растворы железа с никелем и кобальтом. Подобные твердые растворы получаются также синтетически — путем сплавления этих трех металлов. На примерах твердых растворов карбидов металлов железной группы $(FeCoNi)_3C$ (минерал когенит) или фосфидов тех же металлов $(FeCoNi)_3P$ (минерал шрайберзит), присутствующих в метеоритах, можно утверждать об их аналогии с твердыми растворами подобных карбидов или фосфидов, получаемых синтетически в лабораторных условиях.

Предметом металлохимии можно считать изучение трех основных реакций между металлами:

1. Реакции образования твердых растворов между металлами и металлическими соединениями.

2. Реакции образования металлических соединений и постепенного их перехода к соединениям полупроводникового и ионного типов.

3. Кристаллохимические реакции, протекающие в металлических системах в твердом состоянии.

К последним относятся — образование соединений из твердых растворов при их охлаждении или диссоциации — перехода их в твердые растворы при нагревании, превращения в ограниченных твердых растворах металлов, эвтектоидные превращения, связанные с полиморфными модификациями чистых металлов и металлических соединений, и др. К кристаллохимическим реакциям относятся также реакции поверхностного взаимодействия металлов и сплавов с внешней средой — окисление, растворение, коррозионные, диффузионные и другие процессы.

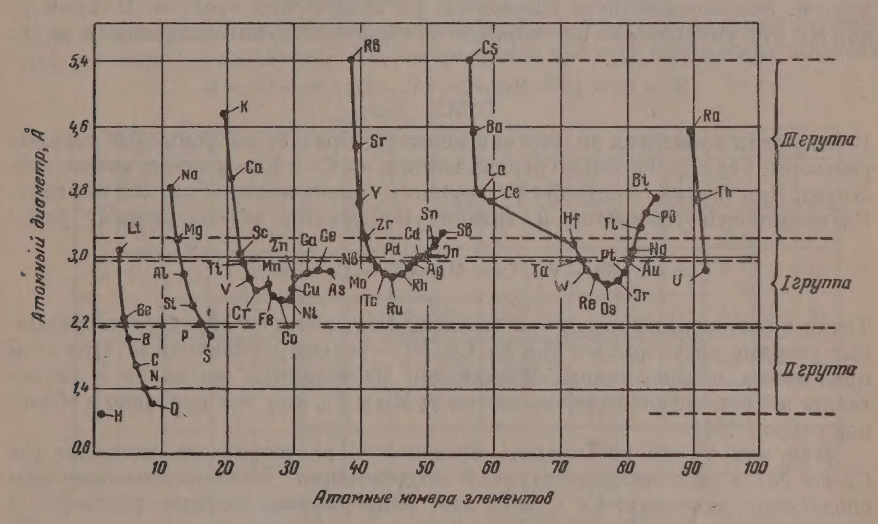
Перечисленные выше реакции в металлических системах могут быть изучены как методами гомогенных и гетерогенных равновесий в подобных системах, так и кинетическими методами.

2. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Способность металлов образовывать широкий класс твердых растворов вытекает из их положения в периодической системе, сходства электронного строения атомов, небольшого различия атомных диаметров и изоморфности кристаллической структуры (последняя необходима для образования непрерывных твердых растворов). На это обратил внимание ряд исследователей [14—16].

Особенно наглядно объясняется способность металлов к образованию твердых растворов сопоставлением атомных диаметров элементов в зависимости от их порядкового номера в периодической системе. Как видно из фиг. 1, все элементы периодической системы по атомным диаметрам могут быть разделены на три группы; одна из них охватывает большое

число элементов, относящихся к металлам, и составляет элементы со средним размером атомных диаметров, изменяющихся примерно от 2,2 до 3,0 А. Другие две группы элементов по атомным диаметрам занимают два экстремальных положения. Одна из них — небольшая группа, преимущественно металлоиды с малым атомным диаметром, занимает нижнюю часть фиг. 1; а другая, металлы щелочной, щелочно-земельной групп и некоторые металлы подгрупп (B, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi), отличается наибольшими размерами атомных диаметров, резко отличных по их размерам от атомных диаметров элементов, входящих в первые две группы. Такое соотношение атомных диаметров элементов во многих случаях определяет способность или неспособность к образованию твердых растворов металлов.



Фиг. 1. Атомные диаметры элементов в зависимости от порядкового их номера

Металлы, расположенные в I группе элементов (по атомным диаметрам), в наибольшей степени склонны к образованию между собой непрерывных твердых растворов типа замещения. Металлоиды с малыми атомными диаметрами, расположенные в нижней части фиг. 1, способны к образованию с металлами только ограниченных твердых растворов типа внедрения. Металлы с большими атомными радиусами (третья группа металлов по атомным диаметрам) менее всего склонны к взаимодействию с металлами основных групп периодической системы. Для элементов, резко различных по своим атомным диаметрам, характерно то, что они не только не способны к образованию твердых растворов или соединений, но даже не смешиваются между собой в жидком состоянии.

Исходя из соотношения атомных радиусов на примере ряда металлов: меди [15], алюминия [17], железа [16], никеля [18], хрома [19], титана [20], рассмотрены вопросы образования твердых растворов этих металлов. На основе этих исследований можно считать, что образование твердых растворов металлов определяется их положением по группам периодической системы. Например, к группе металлов, образующих непрерывные твердые растворы, имеющих сходное электронное строение и близкие размеры атомных радиусов, относятся металлы одних и тех же групп периодической системы. Это показано на примерах взаимодействия металлов таких групп, как IV группа (Ti — Zr — Hf); V группа (V — Nb — Ta), VI группа (Cr — Mo — W) и ряда металлов VII и VIII групп, за исключением

металлов с неизоморфной кристаллической структурой (Mn с Re, Fe с Ru и др.).

Склонность к образованию непрерывных твердых растворов проявляется и по другим группам. Например, в группе щелочных металлов образование непрерывных твердых металлов имеет место между аналогами: калием и цезием, цезием и рубидием; такие же непрерывные твердые растворы образуются в системах германий — кремний, мышьяк — сурьма, сурьма — висмут.

Тенденция к образованию твердых растворов металлов по периодам уменьшается при переходе от металлов-аналогов, к металлам, отличным по своим свойствам или последовательно при переходе от одной группы к другой. Это соответствует изменению их химических свойств. Например, для Ni это уменьшение растворимости выражается по следующему ряду:

$$Ni \to Co \to Fe \to Mn \to Cr \to V \to Ti \to Sc \to Ca \to K.$$

В ряду этих элементов до марганца никель образует непрерывные твердые растворы; от Cr до Ti только ограниченные, а с Ca и K — вовсе не взаимодействует. Для титана — металла IV группы — имеет место обратная картина. Растворимость элементов в титане уменьшается по следующему ряду:

$$Ti \to V \to Cr \to Mn \to Fe \to Co \to Ni.$$

Титан с ванадием и хромом при высоких температурах образует непрерывные твердые растворы, а с Mn, Fe, Co, Ni — только ограниченные. При этом предельная концентрация ограниченно растворимых металлов в титане также последовательно уменьшается от Mn к Ni, как это показано в обзорной работе [21].

Например, если рассмотреть предельную растворимость металлов (от Cr до Ni) в высокотемпературной модификации β-титана, то получаем следующие значения: Cr с β-Ti дает непрерывные твердые растворы, а растворимость Mn, Fe, Co и Ni, β-Ti уменьшается соответственно до 30, 20, 15, 11 ат. %.

Как видно, по мере удаления элемента от титана в периодической системе растворимость его становится ограниченной: и предельная концентрация в твердом растворе постепенно уменьшается. Справедливость этого положения можно подтвердить на других металлах, как, например, на взаимодействии хрома или его аналога по VI группе молибдена. На фиг. 2 показано образование непрерывных и ограниченных твердых растворов хрома с рядом металлов; это те металлы, которые расположены или в VI группе или в соседстве с хромом по группам и периодам.

3. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

По мере удаления элементов друг от друга в периодической системе и возрастания различия химических свойств металлических элементов не только уменьшается способность к образованию твердых растворов. В этом случае также усиливается способность к образованию металлических соединений постоянного или переменного состава без признаков валентных отношений.

Рассмотрению вопроса образования металлических соединений и их классификации посвящены многие работы [22—25]; они позволяют сделать ряд выводов общего характера.

Ныне является доказанным, что даже в наиболее идеальных типах твердых растворов, металлов-аналогов таких систем, как серебро — золото, хром — молибден, кобальт —никель и другие, чувствительными методами их исследования обнаруживаются соединения, отражающие взаимодей-

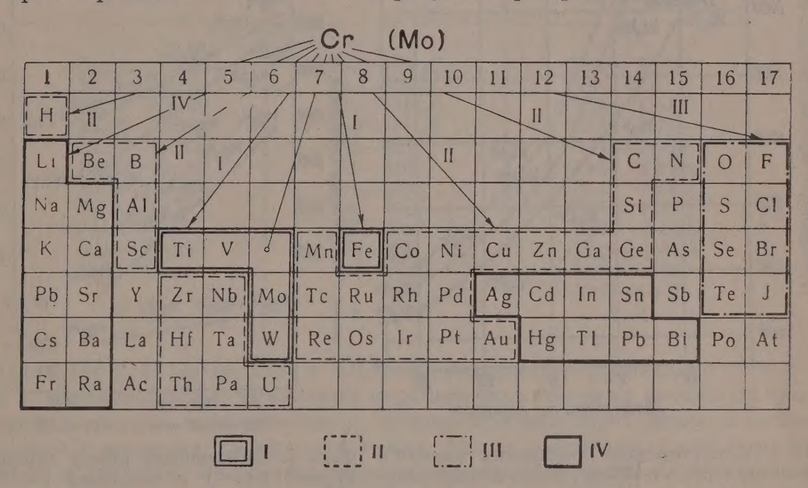
ствия между электронами этих металлов-аналогов. Например, методом гальваномагнитного эффекта [26] показано, что из многих непрерывных твердых растворов, приведенных выше, образуются химические соединения различного стехиометрического состава.

Образование металлических соединений можно показать на примерах других металлов. На фиг. 3 приводится ряд соединений никеля и зависимость температур их образования от положения взаимодействующего с никелем металла в периодической системе.

Как видно из фиг. 3, температуры образования соединений никеля тем выше, чем больше отдален металл от никеля. Температура образования этих соединений возрастает в следующем порядке:

$$Ni_3Fe \rightarrow Ni_3Mn \rightarrow Ni_3Cr \rightarrow Ni_3V \rightarrow Ni_3Ti.$$

При этом первые четыре соединения (от Ni_3Fe до Ni_3V) образуются из твердых растворов, а соединение Ni_3Ti образуется при кристаллизации жидкого



Фиг. 2. Взаимодействие хрома с элементами периодической системы: I — непрерывные твердые растворы; II — ограниченные твердые растворы с металлическими соединениями; III — ионные соединения без твердых растворов; IV — взаимодействия нет

раствора. Примерно такой же порядок существует в изменении температур образования соединений никеля с металлами V и VI периодов (фиг. 3).

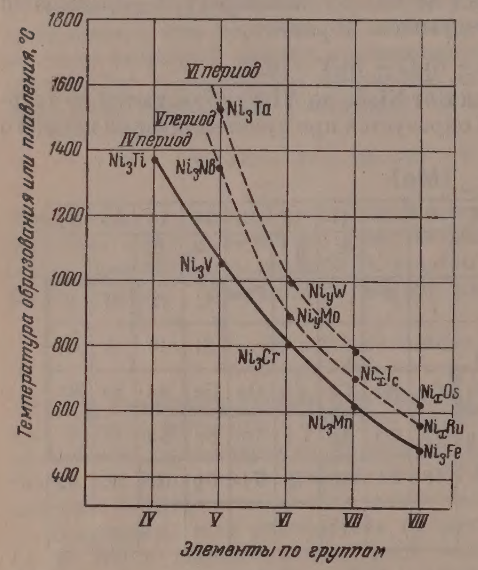
Температуры образования соединений характеризуют степень температурной устойчивости подобных соединений и в какой-то степени отражают прочность химической связи этих соединений. Последняя может быть охарактеризована также мерой теплоты образования соединений, как это будет показано ниже на примере соединений магния.

Таблица 1

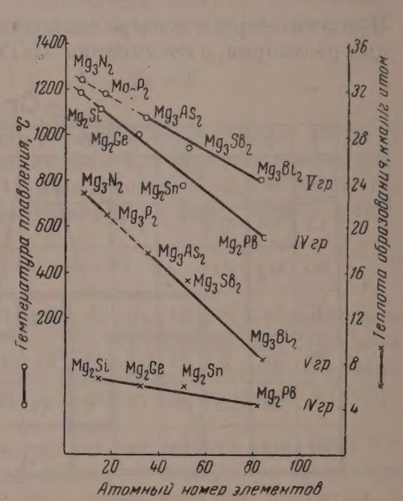
Соединения магния с элементами 5-, 7- и 9-го рядов

Ряды элементов	Элементы и соединения магния	Составы соединений					
5	Элементы Соединения	Cu Mg_2Cu	Zn MgZn	Ga Mg_3Ga_2	Ge Mg_2Ge	As Mg_3As_2	Se MgSe
7	Элементы Соединения	Ag MgAg	Cd MgCd	In Mg_3In_2	Sn Mg_2Sn	Sb Mg_3Sb_2	Te MgTe
9	Элементы Соединения	Au MgAu	Hg MgHg	Tl Mg_3Tl_2	Pb Mg_2Pb	Bi Mg_3Bi_2	Po MgPo?

Таким образом, можно считать, что склонность к образованию металлических соединений и их устойчивость возрастают по мере увеличения различия химических свойств взаимодействующих металлов. При этом наблюдается постепенный переход от соединений с металлическим характером связи через соединения с полупроводниковыми свойствами к соединениям ионного типа. Это положение особенно наглядно проявляется на примерах соединений магния, типичного металла II группы, с элементами подгрупп B 5-, 7- и 9-го рядов периодической системы. Здесь имеет место образование ряда металлических соединений, и по мере увеличения химического различия этих элементов и магния наблюдается переход к ионным соединениям. В табл. 1



Фиг. 3. Металлические соединения никеля с элементами IV, V и VI периодов и температуры их образования



Фиг. 4. Соотношение между температурами (—.—) и теплотами (—×—) образования соединений магния с элементами IV и V групп

приводятся эти соединения для магния. В этой же последовательности находится уменьшение растворимости этих элементов в магнии в твердом состоянии.

Как известно, магний с элементами, близко расположенными в периодической системе (Cu, Ag, Au, Zn, Cd и некоторыми другими), способен, наряду с образованием типичных металлических соединений, давать с ними ограниченные твердые растворы. По мере удаления элементов от группы магния их способность к образованию твердых растворов с магнием уменьшается, но возрастает склонность к образованию соединений с валентным отношением атомов, вплоть до ионного характера связи (MgSe, MgTe и др.)

Весьма характерным является то, что группа элементов, относящаяся к полуметаллам (Ge, As, Sb и др.), характеризуется незначительной способностью к образованию твердых растворов с типичными металлами, в том числе и магнием, но они имеют большую склонность к образованию соединений полупроводникового типа; к ним относятся такие соединения, как арсениды, стибиды типичных металлов, многие из которых относятся к полупроводниковым соединениям. Такого рода соединениями являются: Mg_3As_2, Mg_3Sb_2, NiAs, CoAs, CoSb и др. Обзор большой группы подобных соединений дан в работах [27, 28].

Температура образования соединений магния, а также теплоты их

образования находятся в связи с положением реагирующих элементов в периодической системе. На фиг. 4 в порядке сопоставления приводятся эти два свойства соединений магния с элементами IV и V групп. Как видно из серии прямых линий, показывающих изменение температур и теплот образования этих соединений, имеется определенное соответствие между этими двумя величинами. Максимальной температуре образования соединений соответствует максимальная теплота образования.

Из элементов, относящихся к металлоидам, можно выделить две группы, из которых одна составляет группу металлоидов с малым атомным

Таблица 2

Непрерывные твердые растворы систем из металлических соединений

Соединения типичных металлов	Карбиды	Полупроводниковые соединения
Cu_3Au—Cu_3Pt	Fe_3C—Mn_3C	FeAs—NiAs
Ni_3Fe—Ni_3Mn	Fe_3C—Ni_3C	NiS—CoS
Ni_3Ti—Ni_3Nb	Ni_3C—Mn_3C	NiAs—CoAs
Ni_3Nb—Ni_3Ta	Fe_3N—Ni_3N	NiAs—CoSb
Ni_3Ti—Ni_3Ta	TiC—ZrC	NiSb—CoSb
Fe_3Al—Ni_3Al	TiC—HfC	PbSe—PbTe
FeCr—FeV	ZrC—HfC	Bi_2S_3—Sb_2S_3
FeCr—CoCr	TiC—VC	HgSe—HgTe
FeAl—NiAl	TiC—NbC	HgTe—β-HgS
NiAl—CoAl	VC—NbC	HgSe—β-HgS
FeAl—CoAl	NbC—TaC	InAs—InSb
		InSb—GaSb
и др.	и др.	и др.

радиусом (бор, углерод, азот и частично кислород), которая способна, наряду с образованием с металлами ограниченных твердых растворов типа внедрения, давать и соединения с металлическим и переходным от металлического к ионному характером связи. Такие соединения, как бориды, карбиды и нитриды, являются типичными металлическими соединениями, а окисные соединения — полупроводниковыми или ионными соединениями. Исследованию этого класса соединений посвящено большое число работ [29—31].

Металлоиды — кремний и фосфор, имеющие близкие атомные радиусы с многими металлами, также относятся к группе образующих с металлами ограниченные твердые растворы и металлические соединения типа силицидов и фосфидов. Вторая группа металлоидов VI и VII групп (группы серы и галоидов) относится к металлоидам, не способным давать с металлами твердые растворы, но с большой склонностью к образованию типичных соединений ионного типа. При этом характерным является то, что первым от металла соединениям Me_xR_y присущи металлические свойства (например NiS), а соединения, более богатые серой (например NiS_2), селеном и теллуром (сульфиды, селениды и теллуриды), обладают полупроводниковыми свойствами. Галоидные соединения металлов являются типично ионными.

Многие металлические соединения и соединения с ионным характером связи способны к образованию непрерывных или ограниченных твердых растворов. Способность к образованию твердых растворов между соединениями определяется некоторыми условиями, рассмотренными в работах [32—37]; они не только объясняют экспериментально установленные факты образования подобных твердых растворов, но и дают возможность предсказать образование их в не изученных до сих пор системах. В табл. 2 приводятся некоторые примеры образования непрерывных твердых растворов между различными типами металлических соединений.

4. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ МЕТАЛЛОХИМИИ

Исходя из важнейших вопросов современной металлохимии, можно наметить следующие ее задачи:

1. На основе приложения периодического закона Менделеева необходимо развивать дальнейшее изучение закономерностей образования металлическими элементами различного класса растворов и соединений. Идеи образования твердых растворов на основе металлов-аналогов могут быть распространены на рассмотрение вопросов образования твердых растворов соединений с различной степенью металлической связи. Важным является также использование указанных закономерностей для предсказания характера и типа диаграмм равновесий сотен и тысяч простых и сложных металлических систем, до сих пор слабо или совсем не изученных.

2. Разработка и развитие теории химического строения металлических образований (твердых растворов и соединений). Должны быть развиты исследования электронного строения металлических твердых растворов и соединений, природы химической связи в сплавах. Особенно важную роль должно иметь применение тонких гальваномагнитных [22], оптических, рентгеноспектральных [38], радиохимических [39] и других методов для определения характера связи в различных типах металлических соединений.

3. В связи со второй задачей значительное развитие должно получить изучение вопросов перехода металлического характера связи в ионный, солеобразный, через ряд промежуточных металлических соединений, характерных для соединений полупроводникового типа. В этом отношении металлические соединения различного класса представляют исключительно благодарную почву для исследования вопроса постепенного и скачкообразного перехода одного типа химической связи в другой [40].

4. Изучение соотношения между характером химической связи и кристаллической структурой твердых растворов и металлических соединений. В настоящее время можно говорить лишь о некоторых закономерностях в структурах двойных металлических соединений, на что обращено внимание в ряде работ [22—25; 29—31; 41, 42].

Можно отметить, что почти не приступлено к изучению строения, по-видимому, не менее распространенных тройных и более сложных металлических твердых растворов и соединений. Этот раздел работ становится особенно важным на фоне того, что практически важные металлические сплавы основываются на тройных, четверных и более сложных металлических системах. К мало изученным вопросам строения относится изучение строения и характера связи в целом ряде металлических, тугоплавких соединений, каковыми являются бориды, силициды, карбиды и нитриды. Этим вопросам в последнее время посвящена большая работа [43].

5. Дальнейшее развитие работ по изучению равновесий в металлических системах. Наряду с продолжением работ по диаграммам состояния на основе таких широко известных металлов, как железо, никель, алюминий, следует изучать равновесные системы на основе элементов, которые должны широко внедряться в практику, как, например, германий и кремний, титан и цирконий, ванадий и ниобий, хром и молибден и др. Следует широко использовать возможности прогнозирования ряда конкретных систем, вытекающих из теории образования металлических растворов и соединений. Особенно важными в этом направлении являются исследования многокомпонентных металлических систем, имеющих наибольшее значение для обоснования практически важных сплавов [44].

6. С задачей исследования взаимодействия металлов в многокомпонентных системах тесным образом связано чисто химическое направление исследования вопросов селективного разделения металлических фаз в подобных сложных системах. Если будет решена задача индивидуализа-

ции этих фаз, то в значительной степени прояснятся вопросы существования предельных концентраций многокомпонентных твердых растворов металлов, металлических соединений и их твердых растворов.

7. Исследование реакции образования металлических соединений, кинетики разнообразных превращений в твердом состоянии, реакции на поверхности металлических сплавов (диффузионные процессы, окисление и др.). Протекание этих процессов в кристаллической среде и поэтому называемое кристаллохимическими реакциями придает им сложный характер [45]. Эти процессы, преимущественно атомного, а не молекулярного характера, в зависимости от условий и химического строения сплавов протекают мгновенно, быстро (мартенситные превращения) и могут длиться сотни, тысячи, миллионы часов, вплоть до геологических времен (низкотемпературный распад пересыщенных твердых растворов). Химические индивиды в этих процессах проявляют себя особыми — сингулярными точками — на диаграммах состав — скорость превращения [46].

8. С вопросами изучения кинетики реакции в металлах в твердом состоянии связаны задачи изучения реакционной способности металлических сплавов в химическом понимании. В твердых растворах металлов проявляются свойства химического пассивирования, потеря реакционной способности, вплоть до высоких температур, и приобретение на этой основе практически важного свойства — жаростойкости. В металлических соединениях, наоборот, развивается во многих случаях высокая степень реакционной способности [47, 48]. Особенно это характерно для тех промежуточных состояний соединений, отвечающих различным стадиям их образования и становления. По-видимому, в этих условиях возбужденного состояния атомов, до некоторой степени свободных, не находящихся в равновесных узлах кристаллической решетки превращаемого вещества, последние становятся химически активными и более реакционноспособными, чем в соединениях или в твердых растворах в равновесном состоянии. Блестящее подтверждение этих явлений представляют примеры высокой каталитической активности ряда металлических соединений (с упорядоченной структурой) по сравнению с низкой активностью твердых растворов (с неупорядоченной структурой) [49]. Изучение этих явлений в сплавах представляет важный раздел металлохимии.

9. Изучение соотношения между химическим строением сплавов и различными свойствами — это важная задача в теоретическом изучении связи между свойствами вещества и его строением, которая занимала умы великих наших ученых Менделеева, Бутлерова, Курнакова и др. Особенно важными для металлических растворов и соединений являются механические свойства, определяющие, в конечном счете, их практическое применение как конструкционных материалов.

Овладение основными законами связи между составом, строением и свойствами сплавов должно давать руководящие идеи в синтезировании новых металлических веществ с наперед заданными свойствами. К этим вопросам относится получение новых металлических материалов с высокой электропроводностью и, наоборот, высоким электросопротивлением, вплоть до диэлектриков, высокой химической стойкостью и высокой химической активностью (катализаторы), высокой пластичностью, способностью деформироваться и высокой твердостью и прочностью, в том числе и жаропрочностью.

10. С этой же общей задачей можно считать связанной частную проблему создания сверхтвердого вещества, по твердости приближающегося или даже превышающего твердость алмаза. Исходя из влияния химического состава на свойства простого вещества, принципиально можно решать задачу повышения твердости самого твердого вещества — модификации углерода — алмаза. Этого можно достигнуть путем синтезирования ряда соединений углерода с металлами —карбидов, твердых растворов

элементов в углероде при сохранении алмазоподобных структур, повышения прочности связи атомов, входящих в составы подобных соединений или твердых растворов углерода. В этой связи следует отметить важную задачу исследования взаимодействия таких металлоидов, как углерод и бор с металлами, с точки зрения образования твердых растворов металлов в этих металлоидах, тугоплавких соединений этих металлоидов с металлами, составы которых более обогащены металлоидами, чем металлами. Является целесообразной, например, проверка тех идей Байкова, которые он высказывал относительно возможного существования твердых растворов железа в углероде [50].

Перечисленные выше, далеко не полные, задачи в области металлохимии являются весьма важными в теоретическом и практическом отношении. Есть основания на то, что в результате объединенных усилий в этом направлении будут значительно развиты теоретические исследования в перечисленных выше направлениях и разработаны новые металлические материалы: жаростойкие и жаропрочные сплавы, магнитные и немагнитные сплавы, электропроводные и полупроводниковые материалы, столь необходимые для быстро развивающихся отраслей новой техники.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
23.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, ЖРФХО 31, 927 (1899); Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. 2, ГОНТИ, 1939, стр. 5.
2. А. А. Байков, ЖРФХО 36, 111 (1904).
3. Н. С. Курнаков и Н. И. Степанов, ЖРФХО 37, 568 (1905).
4. Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов и А. Т. Григорьев, ЖРФХО 50, 270 (1918).
5. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 2, 1934, стр. 395.
6. G. A. Tammann, Z. anorg. Chem. 37, 303 (1903).
7. W. C. P.-Austen, An introduction to the study of Metallurgy, Second Edition, London, 1910.
8. H. Le Chatelier, C. r. 130, 85 (1900).
9. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, М., 1940.
10. Н. С. Курнаков, Усп. хим. 5, 13 (1936).
11. Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, М., 1941.
12. И. И. Корнилов, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, М., 1952.
13. И. И. Корнилов, ДАН, 81, № 4, 597 (1951).
14. Н. В. Агеев, Изв. СФХА, 8, 176 (1936).
15. Ю. Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ, 1938.
16. И. И. Корнилов, Железные сплавы, т. 2, Твердые растворы железа, Изд. АН СССР, М., 1951.
17. В. Г. Кузнецов, Изв. СФХА 16, вып. 4, 68 (1948).
18. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 475.
19. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 980.
20. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 392.
21. И. И. Корнилов и П. Б. Будберг, Усп. хим. 25, № 12, 1435 (1956).
22. П. И. Крипякевич и Е. Е. Черкашин, Изв. СФХА 24, стр. 59 (1954).
23. Н. В. Агеев, Изв. СФХА 27, 75 (1956).
24. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 795.
25. Б. К. Вульф, Физика металлов и металловедения, т. 3, вып. 1, стр. 97 (1956).
26. Н. В. Грум-Гржимайло, ЖНХ 1, № 6, 1361 (1956).
27. H. Welker, Physica 20, № 11, 893 (1954).
28. Н. Х. Абрикосов, Сб. докладов на конференции «металлические соединения и применение их в авиационной технике», Изд. Воен.-возд. инж. академии, 1956.
29. И. С. Гаев, ЖНХ 1, вып. 2, 193 (1956).
30. Г. В. Самсонов, ЖТФ 24, вып. 4, 716 (1956).
31. Г. В. Самсонов и Л. Я. Марковский, Усп. хим. 25, вып. 2, 190 (1956).
32. И. И. Корнилов, ДАН 81, № 4, 597 (1951).
33. И. И. Корнилов и Е. Н. Пылаева, ДАН 92, № 3, 455 (1954).

34. И. И. Корнилов и Н. М. Матвеева, ДАН **93**, № 4, 787 (1954).
35. Н. А. Горюнова и Н. И. Федорова, ДАН **90**, № 6, 1039 (1953).
36. H. Nowotny et al., Monatsh. 85, 1, 241 (1954).
37. H. Kudielka, H. Nowotny, Monatsh. 87, 3, 471 (1956).
38. Y. Cauchois, J. Chim. phys. **51**, 76 (1954).
39. Применение изотопов в технике, биологии и сельском хозяйстве. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Изд. АН СССР, 1955.
40. H. Nowotny, H. Reicnel, Powder Metallurgy Bulletin **7**, № 3—6, 130 (1956).
41. Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948.
42. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954.
43. Г. В. Самсонов, Некоторые физико-химические особенности соединений переходных металлов с бором, углеродом, азотом и кремнием. Диссертация Минцветметзолото, М., 1956.
44. И. И. Корнилов, ЖНХ **1**, № 6, 1368 (1956).
45. W. E. Garner, Chemistry of the Solid States Butterw. scient. Publ., 1955.
46. И. И. Корнилов, Изв. СХФА **20**, 294 (1950).
47. Ю. А. Клячко и С. А. Шапиро, ДАН **72**, № 4, 707 (1950).
48. K. Löhberg, Z. F. metallkunde **41**, 56 (1950).
49. А. М. Рубинштейн, Усп. хим. **21**, № 11, 1287 (1952).
50. А. А. Байков, Ж. русск. металлург. об-ва, № 10, 1 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

А. Н. МУРИН и И. А. ЮТЛАНДОВ

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГЛУБОКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ РАЗДЕЛЕННЫХ ИЗОТОПОВ МЕДИ ПРОТОНАМИ ЭНЕРГИИ 660 MeV

Реакции глубокого расщепления при облучении быстрыми частицами элементов средней части системы Менделеева были предметом многочисленных радиохимических исследований: V [1—3], Mn [1], Fe [4], Co [1,5—8], Cu [9—21], Zn [22], As [23]. Особо тщательному изучению была подвергнута медь в форме естественной изотопной смеси (Cu^{63} — 69,1%; Cu^{65} — 30,9%). Нами изучена реакция глубокого расщепления разделенных изотопов меди протонами энергии 660 MeV на синхроциклотроне Объединенного института ядерных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы химического выделения продуктов реакции. Бомбардируемые мишени представляли собой металлическую пластинку из чистой меди (в случае естественной меди) или медный порошок, завернутый в алюминиевую фольгу (случай разделенных изотопов)*. После облучения мишень растворялась в HNO_3. Азотнокислый раствор переводился в солянокислый выпариванием с концентрированной HCl. Так как были необходимы повторные облучения разделенных изотопов меди, последние подвергались регенерации, после которой они получались в виде $Cu^{63}O$ и $Cu^{65}O$. Растворение мишеней из окислов разделенных изотопов меди производилось прямо в HCl.

Далее мы даем схематическое описание методов выделения фракций различных элементов в радиохимически чистом виде. Многие из указанных здесь операций многократно повторялись.

Cu. Осаждение CuS из 2*N* HCl при помощи H_2S. Растворение CuS и осаждение из полученного раствора не растворимых в аммиаке гидроокисей на осадке $Fe(OH)_3$. Восстановление Cu^{++} до Cu^{+} при помощи SO_2 и осаждение CuCNS.

Ni. Отделение не растворимых в аммиаке гидроокисей с $Fe(OH)_3$. Осаждение Ni диметилглиоксимом в слабо уксуснокислой среде.

Fe. Экстрагирование диэтиловым эфиром из 6*N* HCl. Осаждение гидроокиси железа избытком аммиака.

Mn. Осаждение MnO_2 из концентрированного азотнокислого раствора при помощи $KClO_3$.

Cr. Окисление Cr^{+++} до CrO_4^{--} при помощи $KClO_3$ в азотнокислом растворе. Осаждение $BaCrO_4$.

Co. После удаления Mn, Cr и Ba осаждение CoS при помощи $(NH_4)_2S$. Растворение CoS, осаждение из полученного раствора гидроокисей, не растворимых в аммиаке, вместе с $Fe(OH)_3$. Осаждение Co α-нитрозо-β-нафтолом из уксуснокислого раствора. В некоторых случаях для ускоре-

* В нашем распоряжении были препараты следующего состава: 1) Cu^{63}: Cu^{63}— 93,2%; Cu^{65}— 6,8%; Fe — 0,06%, 2) Cu^{65}: Cu^{65}— 93,7%; Cu^{63}— 6,3%; Fe — 0,06%.

ния процесса выделения применялось осаждение Co в виде гексанитракобальтата калия.

Ca. Отделение сульфидов элементов III аналитической группы. Осаждение Ca в виде оксалата.

K. Отделение элементов II аналитической группы в виде оксалатов (с оксалатом Ca). Осаждение K хлорной кислотой в бутиловом спирте.

Sc. Отделение аммиаком гидроокисей Sc, Ti и Fe. Осаждение Sc в виде фторида.

P. Осаждение фосфора в виде фосформолибдата аммония. Растворение осадка в аммиаке в присутствии Ti, V и лимонной кислоты и осаждение магнезиальной смесью двойного фосфата магния и аммония.

Во всех указанных нами случаях определялся химический выход примененных нами изотопных носителей.

Методика счета и определение выходов. Определение активностей выделенных препаратов производилось по обычной методике измерения на стандартном торцовом счетчике ТМ-20 [24]. Для счета рентгеновских квантов, испускаемых радиоизотопами в результате электронного захвата, применялись фильтры из бериллия, полностью поглощающие корпускулярное и мягкое (L-лучи) рентгеновское излучение. Эффективность

Таблица

Изотоп	Выход в *mb*			σ (Cu природ) рассчит. по σ (Cu^{65}) и σ (Cu^{63})
	σ (Cu природ)	σ (Cu^{65})	σ (Cu^{63})	
Cu^{64}	9,7	31,4	0,36	—
Ni^{57}	0,85	0,38	0,78	0,66
Co^{61}	—	4,8	—	—
Co^{58}	14,0	15,2	14,1	14,4
Co^{56}	8,3	7,8	9,6	9,0
Co^{55}	—	1,14	—	—
Fe^{59}	0,56	1,54	0,25	0,65
Fe^{55}	14,3	18,5	12,4	14,3
Mn^{54}	18,0	23,6	20,4	21,4
Mn^{52}	16,3	14,6	16,1	15,6
Cr^{51}	17,7	11,7	12,6	12,3
Sc^{47}	—	—	2,2	—
Sc^{46}	5,1	4,9	2,6	3,3
Ca^{47}	0,038	0,063	0,017	0,031
Ca^{45}	0,90	1,05	0,48	0,66
K^{43}	—	—	0,40	—
K^{42}	—	—	0,84	—
P^{32}	0,67	0,72	0,79	0,77

счета рентгеновских K-квантов определялась сравнением скорости счета открытых и зафильтрованных препаратов радиоизотопов, испытывающих как β^+-распад, так и E-захват (доли распада по каждому из двух возможных путей были известны по литературным данным [25]). В случае фракции Co, долго живущая компонента которой содержит Co^{56}* и Co^{58} с практически равными периодами полураспада ($T = 72$ дня), разложение кривой распада на отдельные компоненты невозможно. Поэтому препарат кобальта измерялся не только в открытом виде, но и закрытый алюминиевым фильтром (150 *мг/см*^{2}), поглощавшим сравнительно мягкое β^+-излучение Co^{58} ($E_{max} = 0{,}47$ MeV). Выход Co^{58} определялся по разности скоростей счета.

Во всех опытах производилось выделение и определение активности внутреннего репера — Ca^{45}. Абсолютные значения сечений образования отдельных ядер-продуктов из естественной меди определялись сравнением

* Схема распада Co^{56} дана [26].

выходов Ca^{45} и Na^{24} в реакции Al^{27} $(p,3pn)Na^{24}$, сечение которой принято равным 11 *mb* [24]. В случае разделенных изотопов подобное определение было затруднено практической невозможностью достичь геометрически правильного взаимного расположения мониторных алюминиевых фольг и медного порошка. Поэтому для Cu^{65} сечения образования ядер-продуктов определялись сравнением с выходом Cu^{64}*, сечение образования которой было определено из опытов с обычной медью. Сечения образования отдельных нуклидов из Cu^{63} были определены как разности из соответствующих сечений образования из естественной меди и Cu^{65}. Отно-

$$\sigma(Cu^{63}) = \frac{\sigma(Cu) - 0{,}309\,\sigma(Cu^{65})}{0{,}691}.$$

сительные выходы были в этом случае определены также и путем прямого выделения продуктов из Cu^{63}. Полученные значения были нормированы так, чтобы сумма квадратов разностей между непосредственно измеренными и вычисленными по вышеуказанной формуле значениями сечений была наименьшей. Окончательные результаты** наших опытов представлены в таблице (стр. 409).

Ошибка определения сечений [не включающая возможную погрешность, связанную с определением сечения реакции Al^{27} $(p,3\,pn)Na^{24}$], составляет $\sim 30\%$, за исключением случаев изотопов, испытывающих чистый E-захват (Fe^{55}, Mn^{54}, Cr^{51}), где она может достигать 50%.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины сечений образования ядер-продуктов с определенным изотопическим числом $I = N - Z = A - 2Z$ укладываются на плавные кривые, подобные изображенным на фиг. 1. При этом возможно совмещение подобных кривых для Cu^{63} и Cu^{65} так, как это следует из нашего чертежа, т. е. при равенстве чисел протонов и нейтронов, покинувших ядра Cu^{63} и Cu^{65}. Исключение составляют некоторые ядра с большими изотопическими числами (фиг. 2). Если исключить подобные случаи («тонкую структуру», поверхности выходов — фиг. 3), то можно построить универсальную поверхность выходов в системе координат [A (мишени)—A (ядра-продукта)], [I (мишени) — I (ядра-продукта)] и $\lg\sigma$, пригодную как для $_{29}Cu^{63}$, так и для $_{29}Cu^{65}$, и, видимо, для ряда других ядер, близких по Z и A к ядру меди, например для $_{27}Co^{59}$***. Малая величина сечения образования Ca^{47} (фиг. 2), возможно, определяется малой плотностью энергетических уровней дважды «магического» промежуточного ядра Ca^{48} ($Ca^{48} \rightarrow$ $\rightarrow Ca^{47} + n$).

Для вычисления выходов стабильных ядер-продуктов, а также радиоактивных изотопов с мало удобными периодами полураспада Рудстамом [28] было предложено полуэмпирическое уравнение вида:

$$\sigma(A_i, Z_i) = \exp[PA_i - Q - R(Z_i - SA_i)^2], \quad (1)$$

где $\sigma(A_i, Z_i)$ — сечение образования данного ядра-продукта; P, Q, R и S — постоянные параметры, определяемые условием наилучшего согласия вычисленных и непосредственно измеренных значений $\sigma(A_i, Z_i)$. Для случая Cu^{63} и Cu^{65} (при $E_p = 660$ MeV) по нашим расчетам значения P, Q, R и S практически одинаковы и могут быть приняты равными $P = 0{,}15$; $Q = 5{,}1$; $R \approx 1{,}6$; $S = 0{,}467$. Расчетные значения $\sigma(A_i, Z_i)$ сходятся при этом с измеренными с точностью до фактора 2****. Исключением яв-

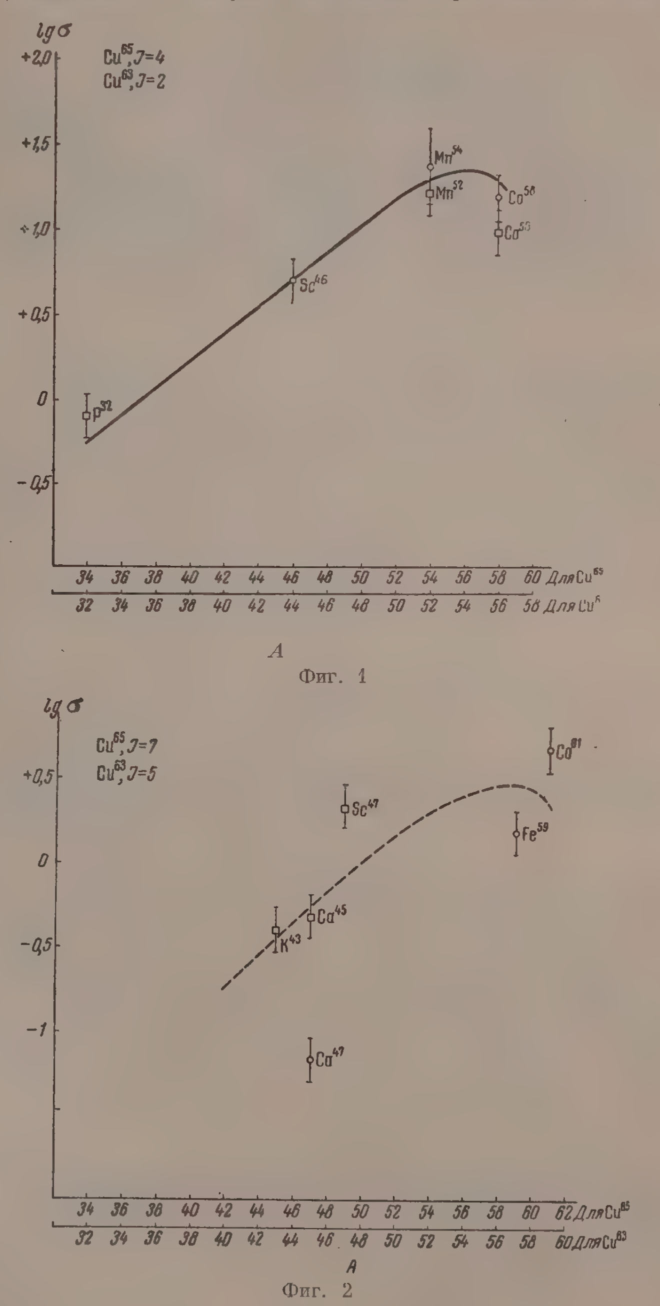
* Было показано, что можно пренебречь выходом реакции $Cu^{63}(p, \pi^+)Cu^{64}$ по сравнению с реакцией $Cu^{65}(p, pn)Cu^{64}$.

** Некоторые предварительные данные приведены в одной из наших работ [27].

*** Надо указать на возможность влияния четности числа протонов и нейтронов в ядре мишени.

**** Подробности наших расчетов приводятся в диссертации одного из авторов [29].

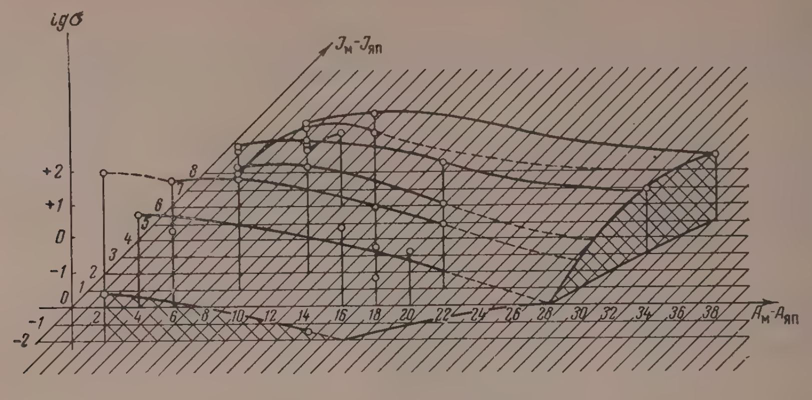
ляется случай образования Ni^{57} из Cu^{65}, где наблюдается существенное расхождение в измеренном ($\sigma = 0{,}38 \cdot 10^{-27}$ *см*^{2}) и рассчитанном ($\sigma = 1{,}95 \times \times 10^{-27}$ *см*^{2}) значениях σ. Следует отметить, что в работе [8] изучены функ-



Фиг. 1

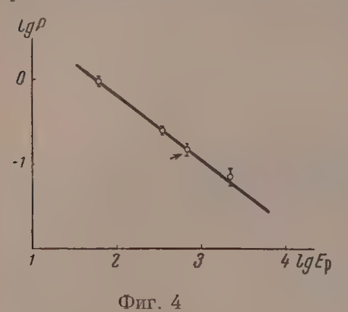
Фиг. 2

ции возбуждения некоторых частных реакций, идущих на кобальте при облучении его протонами энергии до 100 MeV. Малый выход $_{28}Ni^{57}$, а также $_{28}Ni^{56}$ объясняется чисто оболочечным эффектом ($Z = 28$). Однако



Фиг. 3

в случае Cu^{63} выход Ni^{57} близок к расчетному ($\sigma_{изм.} = 0{,}78 \cdot 10^{-27} см^2$; $\sigma_{расч.} = 0{,}62 \cdot 10^{-27} см^2$). Отсюда следует, что малое значение σ (Ni^{57} из Cu^{65}) определяется, видимо, просто корреляцией между числом протонов и нейтронов, покинувших ядро мишени.



Фиг. 4

Параметр P в формуле (1) есть мера крутизны (усредненный угловой коэффициент) кривой зависимости логарифма суммы выходов ядер с данным массовым числом от A. Значения P* (для меди) при разной энергии бомбардирующих протонов изображены на фиг. 4, где стрелкой указана точка, соответствующая изученному нами случаю.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность М. Г. Мещерякову, В. П. Джелепову и эксплуатационному персоналу синхроциклотрона ОИЯИ за содействие в выполнении работы.

ВЫВОДЫ

1. Определены выходы ряда радиоактивных продуктов реакции глубокого расщепления при облучении разделенных изотопов меди протонами энергии 660 MeV.

2. Построена универсальная поверхность выходов ядер-продуктов. Малое сечение образования Ca^{47} возможно следует объяснить заполнением нуклонных оболочек в промежуточном ядре $_{20}Ca^{48}$.

3. Сечения образования ядер продуктов вполне удовлетворительно выражаются формулой:

$$\sigma(A_i, Z_i) = \exp\left[0{,}15\, A_i - 5{,}1 - 1{,}6\,(Z_i - 0{,}467 A_i)^2\right].$$

Сечение образования Ni^{57} из Cu^{65} не может быть представлено этой формулой, что объяснено нами корреляционным эффектом.

4. Полученное нами значение параметра $P \approx 0{,}15$ ложится на прямую ($\lg P$, $\log E_p$), построенную в интервале энергии бомбардирующих протонов 60—2200 MeV.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР и
Ленинградский государственный университет

Поступило
12.IX.1956

* Значения P, заимствованные из работы [28].

ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Rudstam, Phil. Mag. 44, 1131 (1953).
2. G. Anderson, Phil. Mag. 45, 621 (1954).
3. C. G. Heininger, E. O. Wiig, Phys. Rev. 101, 1074 (1956).
4. S. G. Rudstam, P. C. Stevenson, R. L. Folger, Phys. Rev. 87, 358 (1952).
5. G. Wagner, E. O. Wiig, J. Am. Chem. Soc. 74, 1101 (1952).
6. E. Belmont, J. M. Miller, Phys. Rev. 95, 1554 (1954).
7. G. Wagner, E. O. Wiig, Phys. Rev. 96, 1100 (1954).
8. R. A. Sharp, R. M. Diamond, G. Wilkinson, Phys. Rev. 101, 1493 (1956).
9. B. B. Cunningham, H. H. Hopkins, M. Lindner, D. R. Miller, P. R. O'Connor, J. Perlman, G. T. Seaborg, R. C. Thompson, Phys. Rev. 72, 739 (1947).
10. D. R. Miller, R. C. Thompson, B. B. Cunningham, Phys. Rev. 74, 347 (1948).
11. F. O. Bartell, A. C. Helmholz, S. D. Softky, D. B. Stewart, Phys. Rev. 80, 1006 (1950).
12. L. Marquez, Phys. Rev. 88, 225 (1952).
13. J. W. Meadows, Phys. Rev. 91, 885 (1953).
14. G. Carleson, Acta Chem. Scand. 8, 1697 (1954).
15. Si-Chang Fung, A. Turkevich, Phys Rev. 95, 176 (1954).
16. G. Friedlander, J. M. Miller, R. Wolfgang, J. Hudis, E. Baker, Phys. Rev. 94, 727 (1954).
17. A. Turkevich, N. Sugarman, Phys. Rev. 94, 728 (1954).
18. G. H. Coleman, H. A. Tewes, Phys. Rev. 99, 288 (1955).
19. J. A. Miskel, M. L. Perlman, G. Friedlander, Phys. Rev. 98, 1197 (1955).
20. А. П. Виноградов, И. П. Алимарин, В. И. Баранов, А. К. Лаврухина, Г. В. Баранова и Ф. П. Павлоцкая, Труды сессии АН СССР 1—5 июля 1955 г., ОХН, Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 132.
21. R. E. Batzel, D. R. Miller, G. T. Seaborg, Phys. Rev. 84, 671 (1951).
22. Сборник статей «Ядерные реакции при больших энергиях», ч. II, ИЛ, М, 1954, стр. 5.
23. H. H. Hopkins, Jr., Phys. Rev. 77, 717 (1950).
24. А. Н. Мурин, Б. К. Преображенский и Н. Е. Титов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 557.
25. J. M. Hollander, J. Perlman, G. T. Seaborg, Rev. Mod. Phys. 25, 469 (1953).
26. M. Sakai, J. L. Dick, W. S. Anderson, J. D. Kurbatov, Phys. Rev. 95, 101 (1954).
27. А. Н. Мурин, Б. К. Преображенский, И. А. Ютландов и М. А. Якимов, Труды сессии АН СССР 1—5 июля 1955 г. ОХН, Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 160.
28. S. G. Rudstam, Phil. Mag. 46, 344 (1955).
29. И. А. Ютландов, Диссертация (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

В. В. ЛОСЕВ и Б. Н. КАБАНОВ

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Для выяснения механизма влияния различных добавок на электродные процессы целесообразно наряду с кинетическими измерениями изучать адсорбцию этих добавок на электродах. Удобным методом определения адсорбции во многих случаях является измерение емкости электрода в переменном токе. Так, например, адсорбция органических соединений обычно сопровождается снижением емкости электрода в некотором интервале потенциалов вблизи потенциала нулевого заряда и появлением характерных максимумов емкости («пиков десорбции») на границах этого интервала потенциалов [1]. Существенный практический интерес представляет подбор таких поверхностно-активных веществ, которые влияли бы на кинетику электродных процессов на железном электроде в щелочных растворах; в частности, весьма важной задачей является подбор добавок, повышающих перенапряжение водорода на железном электроде с целью снижения саморастворения этого электрода в щелочном аккумуляторе.

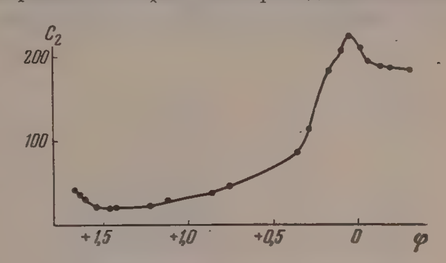
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами изучалась зависимость емкости железного электрода от потенциала в растворе $2N$ NaOH в интервале потенциалов от $-0,5$ до $+1,5$ V (против потенциала водородного электрода в том же растворе) в присутствии добавок сернокислого тетрабутиламмония, β-нафталинсульфокислоты, капроновой кислоты, октилового спирта, мышьяковистокислого натрия, таннина, ализарина и фенола. Одновременно с измерением емкости снимались кривые перенапряжения водорода.

В качестве исследуемого электрода применялась тонкая проволочка (диаметром 0,22 *мм*) из химически чистого железа, расположенная коаксиально по отношению к платиновому цилиндру, который служил вспомогательным электродом для пропускания переменного тока. Все растворы приготовлялись путем растворения химически чистых реактивов в дважды перегнанной воде и насыщались перед опытами азотом, тщательно очищенным от кислорода. Для измерения емкости электрода в переменном токе служила импедансная компенсационная схема с раздельной компенсацией емкостной и омической составляющих. Измерения производились при частоте переменного тока 5000 Hz. Поскольку в этих условиях наиболее вероятной эквивалентной схемой электрода является сочетание соединенных параллельно емкости и сопротивления, то, как правило, мы после вычитания сопротивления раствора пересчитывали измеряемые значения емкости (C_1) и сопротивления (R_1), отвечающие последовательному соединению емкости и сопротивления, на значение C_2, соответствующее параллельному соединению емкости и сопротивления. В большинстве случаев значения C_2 сравнительно мало отличались от соответствующих значений C_1, так как величина тангенса сдвига фаз обычно превышала единицу.

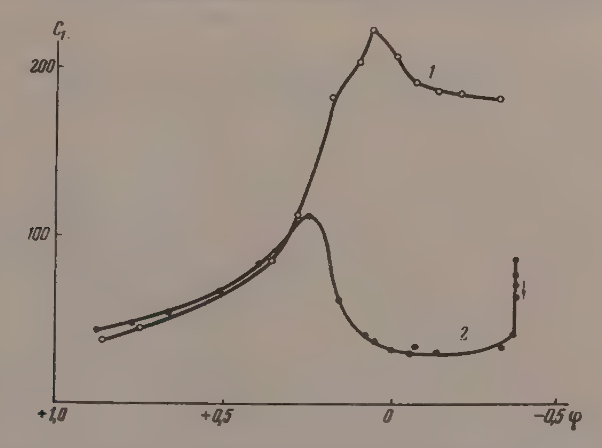
В начале опыта железный электрод подвергался катодной поляризации током высокой плотности ($5 \cdot 10^{-2}$ А/*см*²) *. После такой подготовки снимались кривые зависимости емкости от потенциала при катодной и затем при анодной поляризации.

Зависимость емкости электрода (C_2) от потенциала в чистом растворе 2*N* NaOH при 5000 Hz изображена на фиг. 1 При сдвиге потенциала электрода в положительную сторону происходит постепенное снижение емкости, обусловленное, по-видимому, возрастанием толщины пассивирующего окисного слоя на поверхности железа. В присутствии добавок сульфата тетрабутиламмония и нафталинсульфокислоты происходит очень незначительное снижение емкости (на 10—20%) в области потенциалов отрицательнее 0,3 V. В присутствии добавок капроновой кислоты и октилового спирта снижения емкости не наблюдается. Указанные добавки практически не влияют на величину перенапряжения водорода; небольшое снижение перенапряжения водорода (30—40 mV) наблюдается только при добавлении капроновой кислоты.



Фиг. 1. Зависимость емкости электрода от потенциала в растворе 2 *N* NaOH

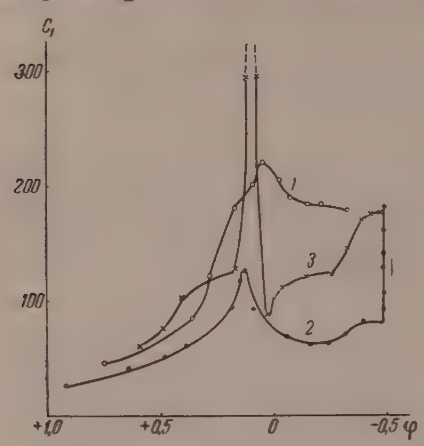
Эти результаты показывают, что в пределах точности наших опытов не удается обнаружить адсорбции указанных органических веществ на поверхности железа в щелочном растворе. Причина слабой адсорбируемости этих типичных поверхностно-активных добавок заключается, по-видимому, в том, что поверхность железа в щелочном растворе почти всегда является в большей или меньшей степени окисленной. Об окисленности поверхности железа в наших опытах свидетельствует, в частности, повышенное значение коэффициента наклона кривой перенапряжения (0,2 V). Согласно данным Розенцвейг и Кабанова [2], в случае неокисленной поверхности железа коэффициент наклона равен 0,1 V, тогда как



Фиг. 2. Влияние таннина на емкость электрода; *1* — 2 *N* NaOH; *2* — 2 *N* NaOH + 2% таннина

* Стационарный потенциал такого полупассивного электрода составлял 0,1÷0,2 V против потенциала водородного электрода в том же растворе.

в случае окисленного железа он увеличивается до 0,2 V. Согласно литературным данным [3], окисленное железо обладает значительно меньшей способностью адсорбировать органические вещества, чем поверхность железа, свободная от окислов. По-видимому, присутствие окислов на поверхности металла приводит к столь сильной гидрофилизации поверхности, что специфическая адсорбция становится невозможной. В то же время адсорбция, обусловленная химическим взаимодействием адсорбируемых частиц с поверхностью электрода, несомненно, может протекать и на окисленной поверхности. Поскольку испытанные нами типичные поверхностно-активные добавки практически не снижают емкости окисленной поверхности железа, то, по-видимому, и химическая адсорбция этих соединений в данных условиях не происходит.



Фиг. 3. Влияние ализарина и фенола на емкость электрода: *1* — 2 *N* NaOH; *2* — 2 *N* NaOH + 0,3% ализарина; *3* — 2 *N* NaOH + + 0,7 *N* C_6H_5OH

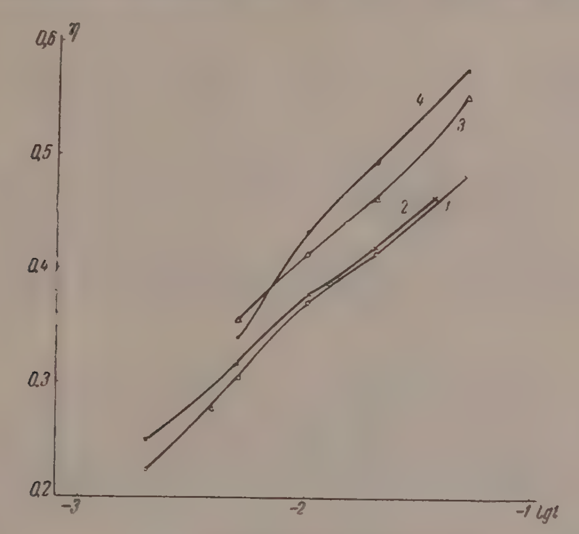
Как отмечалось ранее [4], представляет интерес изучение влияния добавок таких соединений, которые легко вступают в химические реакции с железом, находящимся как в ионной форме, так и в форме гидратов окисей, и поэтому должны адсорбироваться на окисленной поверхности железа. В качестве таких добавок мы выбрали таннин, ализарин, фенол и мышьяковистый ангидрид. В присутствии добавки 2% таннина емкость железного электрода (C_1) в области отрицательных потенциалов (—0,3 ÷ 0 V) снижается примерно в шесть раз по сравнению с емкостью в чистом растворе щелочи (фиг. 2). При более высокой концентрации таннина (6,5%) дальнейшего снижения емкости не происходит. При потенциалах, положительнее 0,4 V, добавки таннина не влияют на емкость, а в области потенциалов 0,9 ÷ 1,0 V, судя по характеру зависимости потенциала от плотности тока и от скорости перемешивания раствора, происходит анодное окисление таннина. Аналогичное влияние на емкость железного электрода оказывают также ализарин и фенол. Как видно из фиг. 3, добавка 0,3% ализарина вызывает снижение емкости электрода в области потенциалов —0,5 ÷ 0 V примерно в три раза. Добавление фенола также приводит к заметному снижению емкости в области отрицательных потенциалов. Резкое снижение емкости железного электрода, наблюдаемое при введении в щелочной раствор таннина, ализарина и фенола, свидетельствует об адсорбции этих веществ на поверхности железа *. Кроме того, при высокой концентрации фенола (который, в отличие от остальных добавок, хорошо растворим в щелочи) на кривой зависимости емкости от потенциала наблюдается высокий максимум, который представляет собой, по-видимому, пик десорбции** [1,5]; это свидетельствует также об адсорбции фенола в области отрицательных потенциалов. Как видно из фиг. 2 и 3, в области более положительных потенциалов эффект влия-

* Результаты измерений емкости электродов в случае добавок таннина, ализарина и фенола приводятся нами для эквивалентной схемы последовательного соединения емкости и сопротивления, так как сдвиг фаз в этих случаях заметно превышает 45° и, следовательно, значения емкости, отвечающие последовательной схеме (C_1), мало отличаются от значений, соответствующих параллельной схеме (C_2).

** Этот максимум наблюдается при катодной поляризации и, следовательно, не связан с анодным окислением фенола.

ния таннина, ализарина и фенола на емкость электрода практически исчезает, что указывает на их десорбцию с поверхности электрода.

Влияние добавок таннина, ализарина и фенола на перенапряжение водорода представлено на фиг. 4. В согласии с данными Левиной [4], наблюдавшей повышение перенапряжения водорода на порошковом железном электроде под действием таннина, перенапряжение водорода в области высоких плотностей тока ($5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}) в присутствии



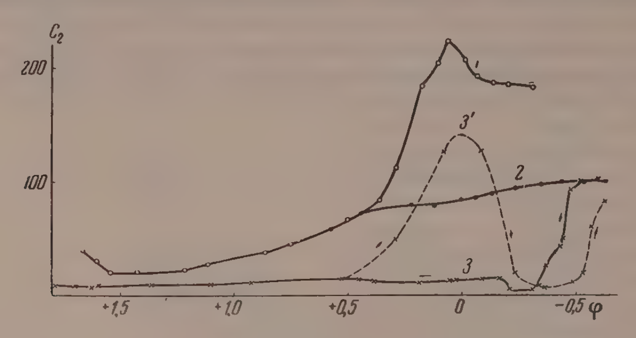
Фиг. 4. Влияние таннина, ализарина и фенола на перенапряжение водорода: *1* — 2 *N* NaOH; *2* — 2 *N* NaOH + 0,7 *N* C_6H_5OH; *3* — 2*N* NaOH + 2% таннина; *4* — 2 *N* NaOH + 0,3% ализарина

таннина оказывается повышенным на 40—60 mV; в присутствии ализарина повышение перенапряжения составляет 60—80 mV *. Следует отметить, что при погружении электрода в раствор с добавками таннина и ализарина под сильным катодным током постоянные значения перенапряжения и емкости устанавливаются не сразу: наблюдается медленное возрастание перенапряжения во времени параллельно с понижением емкости (фиг. 2 и 3), причем перенапряжение достигает постоянной величины через 20—30 *мин* одновременно с прекращением изменения емкости. Это показывает, что повышение перенапряжения в присутствии таннина и ализарина вызвано химической адсорбцией этих веществ. В присутствии добавок фенола повышения перенапряжения не наблюдается.

Наряду с влиянием добавок органических веществ на емкость железного электрода в щелочном растворе нами изучалось также действие добавок мышьяковистого ангидрида. На фиг. 5 представлена зависимость емкости электрода (C_2) от потенциала для растворов 2*N* NaOH с добавками 0,002 и 0,2 *M* $NaAsO_2$ (мышьяк вводится в раствор в форм. As_2O_3). В области наиболее отрицательных катодных потенциалов (—0,5 ÷ — 0,6V) емкость электрода в растворах с добавками составляет 100—110 μF/*см*^{2} и

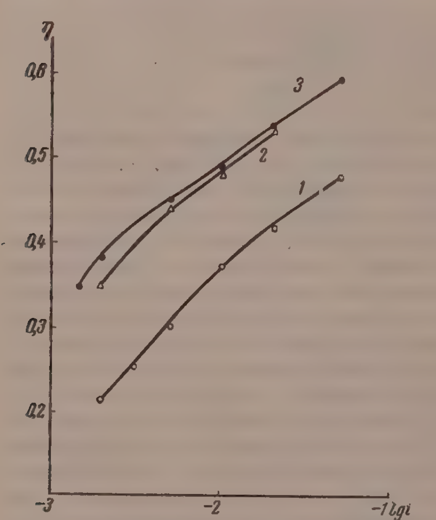
* Указанные эффекты повышения перенапряжения наблюдаются в тех случаях, когда содержащие добавки щелочные растворы были приготовлены за несколько суток до начала опыта (таннин) или в данном растворе уже были проведены поляризационные опыты (ализарин); в случае свежеприготовленных растворов эффекты повышения перенапряжения оказываются незначительными (меньше 40 mV). По-видимому, на перенапряжение могут оказывать сильное влияние продукты медленно протекающих в щелочных растворах процессов полимеризации или окисления этих добавок.

почти не меняется во времени при длительной катодной поляризации. При уменьшении плотности катодного тока до 2—5·10⁻³ А/см² (потенциал электрода сдвигается при этом до — 0,40 ÷ 0,45 V) в растворе с до-



Фиг. 5. Влияние $NaAsO_2$ на емкость электрода: *1* — 2 *N* $NaOH$; *2* — 2 *N* $NaOH$ + 0,002 *M* $NaAsO_2$; *3* и *3′* — 2 *N* $NaOH$ + 0,2 *M* $NaAsO_2$

бавкой 0,2 *M* $NaAsO_2$ происходит медленное падение емкости вплоть до очень низких значений порядка 10 μ F/см², причем эти значения емкости сохраняются в широком интервале потенциалов. На кривой зависимости емкости от потенциала, снятой в направлении от положительных потенциалов к отрицательным (после того как электрод был подвергнут сильной анодной поляризации), наблюдается высокий максимум (фиг. 5, кривая *3′*) примерно в той же области потенциалов, что и на кривой емкости в отсутствие добавки мышьяка.



Фиг. 6. Влияние $NaAsO_2$ на перенапряжение водорода: *1* — 2 *N* $NaOH$; *2*—2 *N* $NaOH$ + 0,002 *M* $NaAsO_2$; *3* — 2 *N* $NaOH$ + 0,2 *M* $NaAsO_2$

Наличие этого максимума свидетельствует, по-видимому, о частичной десорбции мышьяка с сильно окисленной поверхности железного электрода. Действительно, резкий спад емкости после максимума на кривой *3′* наблюдается лишь при катодной поляризации, когда достигается область потенциалов — 0,1 ÷ — 0,2 V, т. е. адсорбция мышьяка наступает лишь после частичного восстановления поверхностных окислов. В случае раствора с добавкой малого количества мышьяка (0,002 *M*) резкого падения емкости не наблюдается, хотя значения емкости в области потенциалов —0,3, ÷ + 0,2 V все же почти в два раза ниже, чем в случае чистого раствора щелочи. На фиг. 6 представлены кривые перенапряжения водорода для растворов с добавками тех же количеств мышьяка. Как видно из этого графика, добавление весьма малых количеств $NaAsO_2$ (0,002 *M*) повышает перенапряжение водорода примерно на 100 mV, причем дальнейшее увеличение концентрации мышьяка в растворе практически не влияет на перенапряжение. Следует отметить, что в области потенциалов, отвечающих

сильной катодной поляризации, на электроде наряду с выделением водорода происходит частичное восстановление ионов AsO_2^- до As.

Естественно возникает вопрос, не связаны ли описанные выше эффекты повышения перенапряжения водорода и снижения емкости электрода с появлением на его поверхности слоя восстановленного мышьяка, закрывающего большую часть поверхности железа, и не относятся ли измеряемые значения емкости и перенапряжения фактически к мышьяковому, а не к железному электроду. Окончательно решить этот вопрос на основании наших данных представляется затруднительным. Однако тот факт, что даже при длительной катодной поляризации током высокой плотности в области потенциалов $-0,5 \div -0,6$ V не происходит снижения емкости электрода, тогда как при несколько более положительных потенциалах емкость падает примерно в десять раз, свидетельствует о том, что это снижение емкости обусловлено в основном не образованием слоя восстановленного мышьяка, а каким-то другим эффектом, например возникновением адсорбционного поверхностного соединения мышьяка с окислами железа. Так, согласно литературным данным [6], гидратированная окись железа обладает способностью поглощать из раствора мышьяковистый ангидрид, причем этот процесс носит характер обратимой адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как было показано в данной работе, добавки ряда типичных поверхностно-активных ионногенных и молекулярных соединений (сернокислый тетрабутиламмоний, нафталинсульфокислота, капроновая кислота, октиловый спирт) мало влияют на величину перенапряжения водорода на железном электроде в щелочном растворе, а также практически не снижают емкость электрода; по-видимому, эти вещества не адсорбируются на поверхности железа в данных условиях. В то же время добавки таких веществ, как таннин, ализарин, фенол и мышьяковистый ангидрид, несколько повышают перенапряжение водорода (за исключением фенола), а также сильно снижают емкость железного электрода в области отрицательных потенциалов ($+0,1 \div -0,4$ V); при более положительных потенциалах эти добавки (кроме мышьяка) практически не влияют на емкость электрода. Таким образом, указанные добавки хорошо адсорбируются в области отрицательных потенциалов и десорбируются при более положительных потенциалах. Характерной особенностью применявшихся органических соединений (таннина, ализарина и фенола), определяющей их химические свойства, является наличие гидроксильных групп фенольного типа. В щелочных растворах эти соединения в большей или меньшей степени диссоциируют с образованием соответствующих анионов. Согласно многочисленным литературным данным [7], все эти соединения легко реагируют в виде иона с гидратированными окислами металлов (и, в частности, железа) с образованием нерастворимых адсорбционных соединений. Так, например, для случая взаимодействия ализарина с гидратом окиси железа можно предположить, что процесс протекает следующим образом:

$$Fe(OH)_3 + NaAz \rightarrow Fe\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown Az\end{smallmatrix} + NaOH.$$

По-видимому, образующаяся молекула ализарината железа остается связанной с поверхностным окислом, т. е. не происходит образования нового фазового соединения, а возникает адсорбционное соединение. В то же время известно [8], что поверхность гладкого железного электрода в щелочном растворе всегда является в большей или меньшей степени окисленной; в этих условиях даже длительной катодной поляризацией высокими плот-

постями тока не удается полностью восстановить поверхность железа. Таким образом, является весьма вероятным, что механизм адсорбции таннина, ализарина и фенола на железном электроде также заключается в химическом взаимодействии гидроксильных групп этих соединений или соответствующих анионов с поверхностными окислами железа.

Выражаем благодарность С. Д. Левиной за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

ВЫВОДЫ

1. При помощи методов измерения емкости в переменном токе и снятия поляризационных кривых исследовано влияние ряда поверхностно-активных добавок на электрохимическое поведение железного электрода в 2*N* NaOH.

2. Ионы тетрабутиламмония и нафталинсульфокислоты, капроновой кислоты, а также молекулы октилового спирта не снижают емкости железного электрода и мало влияют на величину перенапряжения водорода, и, следовательно, эти соединения заметно не адсорбируются на поверхности железа.

3. Соединения, способные вступать в химические реакции с ионами или окислами железа (таннин, ализарин, мышьяковистый ангидрид и, в меньшей, степени фенол), вызывают сильное снижение емкости железного электрода в области потенциалов, отрицательнее стационарного потенциала, а также некоторое повышение перенапряжения водорода, что указывает на адсорбцию этих соединений на слабо окисленной поверхности железа. В области потенциалов положительнее стационарного потенциала, эти добавки (за исключением мышьяка) не оказывают влияния на емкость и, по-видимому, десорбируются с поверхности железа.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc. 31, 110 (1935); А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, изд. Моск. ун-та, 1952, стр. 40.
2. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, ЖФХ 22, 513 (1948).
3. W. Machu, Korr. u. Metallschutz 10, 277 (1934).
4. С. Д. Левина, ЖПХ 29, 1353 (1956).
5. М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова, ЖФХ 23, 221 (1949)
6. W. Biltz, Ber. 37, 3138 (1904).
7. F. Feigl, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, гл. 10, 1949.
8. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ЖФХ 20, 995 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

О. В. КРЫЛОВ, С. З. РОГИНСКИЙ и Е. А. ФОКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Каталитические свойства окислов металлов побочной подгруппы второй группы периодической системы изучены значительно лучше, чем свойства щелочно-земельных окислов. Еще Сабатье [1], изучая разложение спиртов, отнес MgO, ZnO и CdO к типично дегидрирующим катализаторам. BeO, по его данным, вызывала одновременно и дегидрирование и дегидратацию спиртов. Последующие работы [2, 3] показали, что такой «типично» дегидрирующий катализатор, как окись цинка, может вызывать дегидратацию. Работы Жабровой, Купевой и Рогинского [4, 5] приводят к выводу о том, что дегидратирующие свойства ZnO, обнаруженные некоторыми авторами, по-видимому обусловлены неучтенным действием добавок кислотного характера, захватываемых катализатором при его приготовлении. Чистая, тщательно отмытая от примесей окись цинка, по данным вышеупомянутых авторов, разлагает изопропиловый спирт в направлении дегидрирования.

Аналогичные трудности имеются при сопоставлении данных разных исследователей и по другим окислам. Разные авторы использовали для получения катализаторов различные исходные вещества, разные методы получения, каталитическая реакция изучалась при разных температурах, методика исследования была различна. Поэтому для сравнения каталитической активности разных окислов, в особенности для сопоставления с результатами проведенного нами исследования щелочно-земельных окислов [6], целесообразно было провести заново исследование каталитического разложения изопропилового спирта на окислах побочной подгруппы второй группы, изученных ранее другими исследователями. Этой задаче и посвящена настоящая работа. Особое внимание обращено на сравнение каталитической активности окислов одного и того же металла, но полученных различными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение изопропилового спирта было изучено на следующих катализаторах:

О к и с ь б е р и л л и я BeO, полученная: 1) разложением $BeCO_3$, при 650° в течение 2 *ч*; 2) осаждением $Be(OH)_2$ из раствора $BeSO_4$ едким натром и прокаливанием гидроокиси при 450° в течение 2 *ч*; 3) осаждением $Be(OH)_2$ из раствора $BeCl_2$ едким натром и прокаливанием гидроокиси при 450° в течение 2 *ч*; 4) разложением $Be(NO_3)_2$ при 650° в течение 2 *ч*.

Окись магния MgO, полученная: 1) разложением $MgCO_3$ в течение 4 *ч* при 450°; 2) осаждением $Mg(OH)_2$ из раствора $Mg(NO_3)_2$ едким натром и прокаливанием последней при 450° в течение 2 *ч*; 3) осаждением $Mg(OH)_2$ из раствора $MgSO_4$ едким натром и прокаливанием последней при 450° в течение 2 *ч*.

Окись цинка ZnO, полученная: 1) осаждением $Zn(OH)_2$ из раствора $Zn(NO_3)_2$ едким натром и прокаливанием последней при 450° в течение 3 *ч*; 2) осаждением $Zn(OH)_2$ из раствора $ZnSO_4$ едким натром и прокаливанием гидроокиси при 450° в течение 4 *ч*; 3) осаждением $Zn(OH)_2$ из раствора $ZnSO_4$ едким натром и прокаливанием при 450° в течение 4 *ч*.

Окись кадмия CdO, полученная: 1) осаждением $Cd(OH)_2$ из раствора $Cd(NO_3)_2$ едким натром и прокаливанием при 450° в течение 4 *ч*; 2) осаждением $Cd(OH)_2$ из раствора $CdCl_2$ едким натром и прокаливанием последней при 450° в течение 2 *ч*; 3) осаждением $Cd(OH)_2$ из раствора $CdCl_2$ едким натром и прокаливанием при 450° в течение 2 *ч*; 5) разложением $Cd(CO_3)_2$ при 450° в течение 2 *ч*.

Окислы, полученные путем разложения карбонатов и нитратов, имели меньшую поверхность, чем окислы, полученные осаждением и разложением гидроокисей. Возможно, что в некоторых случаях (BeO) это обусловлено тем, что разложение карбонатов и нитратов производилось при более высокой температуре (650°), чем гидроокисей (450°).

При осаждении гидроокиси производилась проба на содержание аниона в промывных водах (промывка проводилась до отрицательной реакции на анион). Несколько более подробно были изучены захват и отмывка анионов на примере захвата сульфата окисями бериллия и кадмия. Для этого перед осаждением гидроокисей $Be(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ едким натром в исходный раствор $BeSO_4$ и $CdSO_4$ вводилось некоторое количество Na_2SO_4, меченного радиосерой S^{35}. Отмывка проводилась горячей дистиллированной водой. В процессе отмывки производился радиохимический анализ на содержание SO_4 в катализаторе.

Таким методом были получены образцы BeO с содержанием Na_2SO_4 2,04; 0,55; 0,32; 0,28 вес.% и образцы CdO с содержанием Na_2SO_4 0,23; 0,19; 0,12; 0,63 вес.%.

Методика изучения разложения изопропилового спирта в струевых условиях была аналогична описанной ранее [6]. Для проверки влияния диффузионных осложнений на нескольких образцах BeO, MgO, ZnO и CdO было изучено влияние размера гранул катализатора на скорость газовыделения и состав получающихся продуктов. В большинстве случаев увеличение диаметра гранул от 2—5 до 8—10 *мм* влияния не оказывало. Так, например, на CdO, полученной осаждением гидроокиси едким натром из раствора $CdSO_4$ и последующим разложением при 450°, при размере гранул 2—3 *мм* скорость газовыделения при скорости подачи спирта 0,25 *мл/мин* и 240° составляла 36 *мл/мин* на 1 *г* катализатора, при 8 *мм* и прочих равных условиях — 29 *мл/мин* на 1 *г*; соответствующие цифры при 280° — 124 и 140 *мл/мин·г* при 300°—200 и 208 *мл/мин·г*; при 330°—237 и 250 *мл/мин·г*. Содержание непредельных углеводородов в газе также существенно не изменилось. Лишь на отдельных катализаторах наблюдались диффузионные осложнения. Так, на ZnO, полученной осаждением гидроокиси едким натром из раствора $Zn(NO_3)_2$ и последующим разложением ее при 450°, при увеличении диаметра гранулы от 2 до 8 *мм* при 300° и скорости подачи спирта 0,30 *мл/мин* скорость газовыделения уменьшилась на 26%, при 350° — на 30%, при 400° — на 35%.

Было проведено также несколько опытов по разложению изопропилового спирта на ZnO в адсорбированном слое. Методика исследования в этом случае была аналогична описанной Левиным [7]. Поверхность катализаторов измерялась по адсорбции н. гептана на весах Мак-Бэна и рассчитывалась по Брунауеру, Эмметту и Теллеру (БЭТ).

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

В табл. 1 приведены результаты опытов по каталитическому разложению изопропилового спирта на окиси бериллия, полученной различными методами, как чистой, так и с добавкой Na_2SO_4. Цифры, приведенные в табл. 1, соответствуют стационарному состоянию, как указывалось в предыдущей работе [6].

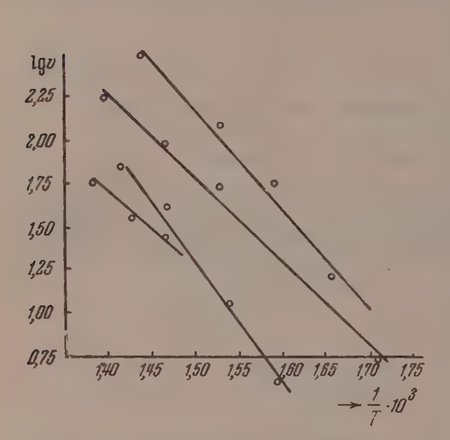
Таблица 1

Экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на окиси бериллия

Катализатор	Удельная поверхность в $м^2/г$	Температура в °C	Скорость газовыделения в $\frac{мл\ газа}{мл\ спирта\ мин}$	Содержание пропилена в газе в %	Энергия активации дегидрирования E_{H_2} в кал/моль	Энергия активации E_{H_2O} в кал/моль	Коэффициент селективности $\frac{[H_2]}{[C_3H_6]}$
BeO карбонатн.	54	356	5,8	27	29 000	35 000	2,7
		376	20	41			1,44
		406	67	46			1,17
		434	172	60			0,67
BeO нитратн.	43	360	10,4	30	21 000	35 000	2,3
		406	53	47,5			1,11
		432	79	59			0,69
		454	179	69,5			0,44
BeO гидроокисн. нитратн.	108	312	5,5	9,0	25 000	36 000	10,1
		382	68	9,5			9,5
		404	110	10,5			8,5
		446	200	13			6,7
BeO гидроокисн. хлоридн.	93	336	12,5	7,1	27 000	32 000	13,1
		356	98	8,4			10,9
		382	161	9,9			9,1
		426	320	11,5			7,7
BeO с добавкой 0,28% Na_2SO_4		360	13	32	31 000	38 000	2,1
		380	39	37,5			1,67
		428	175	48,5			1,06
BeO с добавкой 0,32% Na_2SO_4		360	20	33,5	22 000	30 000	2,0
		382	62	36			1,78
		406	94	38,5			1,60
		426	175	48,5			1,06
BeO с добавкой 0,55% Na_2SO_4		358	27,3	30	17 000	29 000	2,3
		382	99	34,3			1,92
		402	126	35,4	17 000	29 000	1,82
		432	167	39,4			1,54
BeO с добавкой 2,04% Na_2SO_4		384	44	19,5	32 000	36 000	4,1
		406	86	23			3,3
		430	115	29			2,45

На фиг. 1 приведены графики зависимости логарифма скорости выделения водорода от обратной температуры, на фиг. 2—зависимость логарифма скорости выделения пропилена от $1/T$. По этим графикам рассчитывались примерные значения энергии активации, приведенные в табл. 1. На некоторых образцах была изучена зависимость скорости газовыделения от времени контактирования (скорости подачи спирта). На фиг. 3 приведены кинетические кривые зависимости скорости выделения водорода от скорости подачи спирта на окиси бериллия, а на фиг. 4 — на окиси цинка, полученных осаждением гидроокисей из растворов нитратов NaOH и последующим термическим разложением. Из этих графиков видно, что при небольших и средних скоростях подачи спирта порядок реакции разложения изопропилового спирта — средний между 0 и 1, ближе

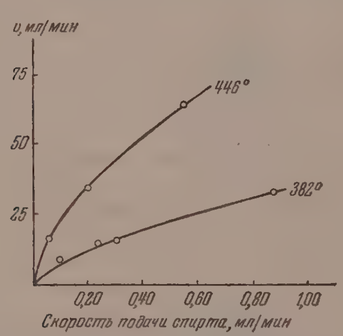
к первому. Это позволяет без большой ошибки рассчитывать энергии активации на основании опытных данных по скорости газовыделения при разных температурах и одной и той же скорости подачи спирта. Во всех последующих таблицах приведены данные по скорости газовыделения при скорости подачи от 0,25 до 0,33 *мл* спирта в 1 *мин*. По графикам, изобра-

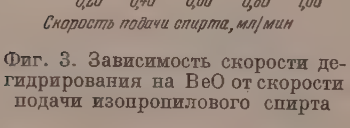


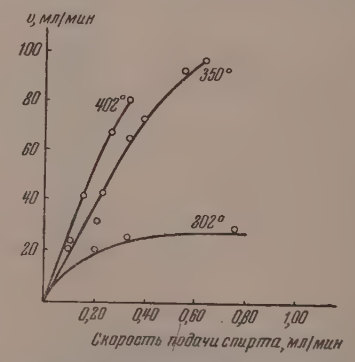
Фиг. 1. Зависимость логарифма скорости дегидрирования изопропилового спирта от $1/T$ на различных образцах окиси бериллия

Фиг. 2. Зависимость логарифма скорости дегидратации изопропилового спирта от $1/T$ на различных образцах окиси бериллия

женным на фиг. 4, были построены графики зависимости степени разложения спирта (по отношению к теоретическому 100%-ному разложению), а по последним — зависимость времени контактирования (при постоянной степени превращения от $1/T$). Вычисленная таким образом энергия акти-



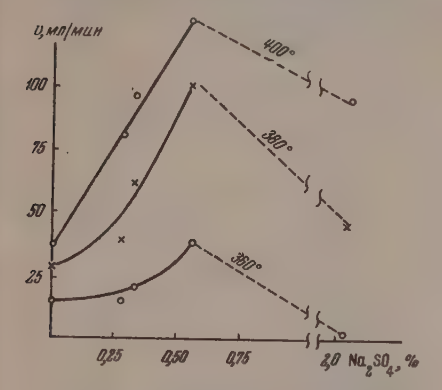

Фиг. 3. Зависимость скорости дегидрирования на BeO от скорости подачи изопропилового спирта



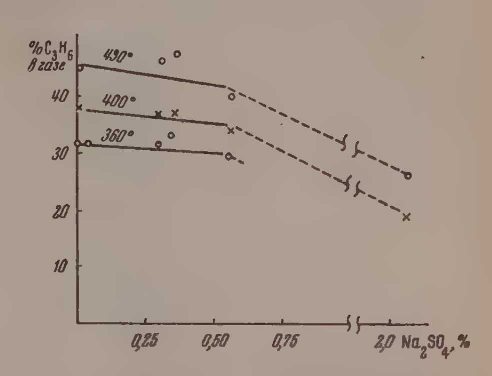
Фиг. 4. Зависимость скорости дегидрирования на ZnO от скорости подачи изопропилового спирта

вации дегидрирования E на BeO в зависимости от заполнения изменялась от 23 000 до 29 000 *кал/мол*, на ZnO — от 11 000 до 19 000 *кал/мол*. В табл. 1 и 2 для этих образцов приводятся значения энергий активации дегидрирования 25 000 и 13 000 *кал/мол* соответственно, что совпадает со значением энергий, вычисленных более точным образом, и убеждает нас в правомерности пользования такими значениями.

На фиг. 5 приведены данные по зависимости активности (суммарного газовыделения), а на фиг. 6 — селективности (выхода непредельных) от содержания Na_2SO_4 в BeO. В табл. 2 приводятся опытные данные по каталитическому разложению изопропилового спирта на MgO и ZnO. Эти катализаторы изучены многими исследователями [1—5], а поэтому нами исследовались менее подробно.

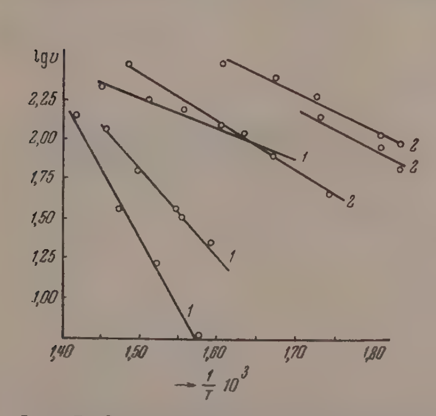


Фиг. 5. Зависимость каталитической активности BeO от содержания Na_2SO_4

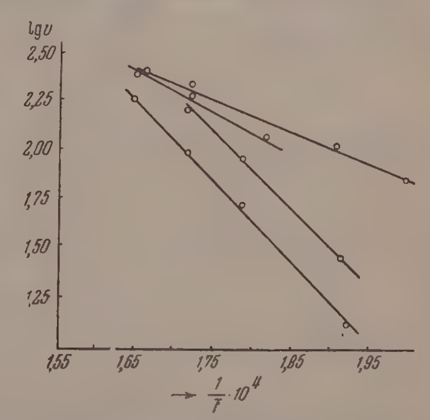


Фиг. 6. Зависимость селективности BeO (степень дегидратации) от содержания Na_2SO_4

Энергия активации дегидрирования изопропилового спирта на MgO и ZnO вычислялась по прямым, приведенным на фиг. 7. Следует указать, что при проведении реакции разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnO характер разложения изопропилового спирта существенно изменялся и в десорбированных продуктах преобладали пропилен и вода, т. е. продукты дегидратации. Заполнение поверхности со-



Фиг. 7. Определение энергии активации дегидрирования изопропилового спирта на: *1* — MgO и *2* — ZnO



Фиг. 8. Определение энергии активации дегидрирования изопропилового спирта на различных образцах CdO

ставляло в этом случае 2—8%. В определенных условиях с ростом температуры возрастало дегидрирование. Аналогичное явление наблюдала Кейер при изучении этилового спирта на ZnO [8]. Причины такого изменения направления распада спирта на ZnO в настоящее время уточняются.

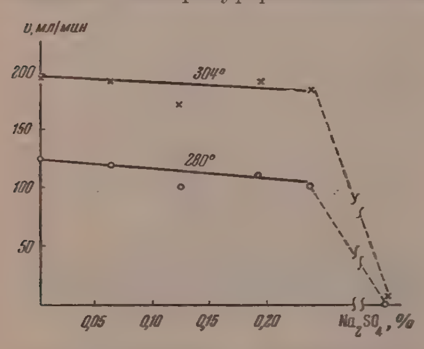
В табл. 3 приводятся данные по каталитическому разложению изопропилового спирта на окиси кадмия, чистой и с добавкой Na_2SO_4. Следует

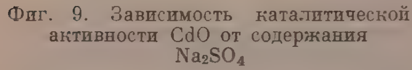
Таблица 2

Экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на окисях магния и цинка

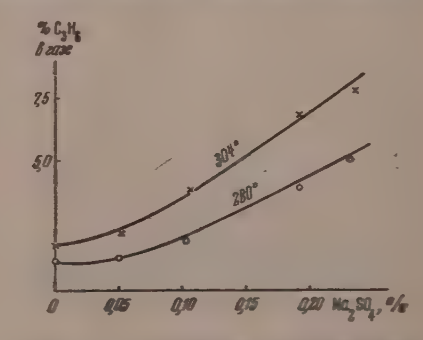
Катализатор	Удельная поверхность в $м^2/г$	Температура в °С	Скорость газовыделения $\frac{мл \text{ газа}}{мл \text{ спирта в мин}}$	Содержание пропилена в газе в %	Энергия активации дегидрирования E_{H_2} в кал/мол	Энергия активации дегидратации E_{H_2O} в кал/мол	Коэффициент селективн. $\frac{[H_2]}{[C_3H_6]}$
MgO гидроокисн. сульфатн.	153	328	84,5	2,4	10 000	14 000	41
		372	167	2,6			37
		392	182	3,0			32
		420	209	3,2			30
MgO карбонатн.	61	360	6,4	4,0	28 000	32 000	24
		385	18	4,9			19,5
		405	39	5,9			16,0
		434	134	6,1			15,3
MgO гидроокисн. нитратн.		356	24	2,3	21 000	30 000	43
		370	41,5	4,3			22
		398	67	8,2			11,2
		416	125	10,9			8,2
ZnO гидроокисн. сульфатн.	16,4	256	60,5	2,4	13 000	26 000	41
		280	132	2,7			36
		304	231	6,4			14,6
		334	357	7,0			13,3
		344	320	7,5			12,3
ZnO гидроокисн. нитратн.		260	112	0,9	12 000	18 000	110
		278	125	1,3			76
		308	207	1,4			70
		324	258	1,7			58
		354	283	2,0			49
		380	293	2,2			44
		406	315	2,6			37
ZnO гидроокисн. нитратн. (другое приготовление)		302	58	4,0	13 000	18 000	24
		340	112	7,0			13,3
		350	124	8,0			11,5
		402	294	9,5			9,5

отметить, что на CdO в отличие от других окислов, при возвращении от высоких температур разложения спирта к низким, не получалось воспро-





Фиг. 9. Зависимость каталитической активности CdO от содержания Na_2SO_4



Фиг. 10. Зависимость селективности CdO (степень дегидратации) от содержания Na_2SO_4

изводимых результатов. Это объясняется тем, что в условиях опыта приблизительно с 300° происходило восстановление CdO до металла и возгонка металлического Cd (образование зеркала в нижней части прибора).

Таблица 3

Экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на окиси кадмия

Катализатор	Удельная поверхность в $м^2/г$	Температура в °C	Скорость газовыделения $\frac{мл\ газа}{мл\ спирта\ мин.}$	Содержание пропилена в газе в %	Энергия активации дегидрирования E_{H_2} в кал/мол	Энергия активации дегидратации E_{H_2O} в кал/мол	Коэффициент селективности $\frac{[H_2]}{[C_3H_6]}$
CdO гидроокисн. нитратн.	6,0	190	10	0,6	10 000	24 000	160
		230	15	1,0			99
		286	33	1,2			82
		374	152	5,6			16,8
CdO гидроокисн. нитратн. др. обр.	7,2	220	57	1,1	8 000	17 000	90
		250	106	1,2			82
		304	210	1,45			68
		330	235	2,4			41
CdO гидроокисн. сульфатн.	6,2	244	36	0,5	11 000	19 000	200
		276	124	1,0			99
		302	200	1,2			82
		334	237	1,5			66
		382	285	4,4			22
CdO нитратн.		286	26	1,0	16 000	24 000	99
		310	80	1,5			66
		336	159	2,1			47
		358	258	4,4			22
CdO карбонатн.	6,1	246	13	—	14 000	24 000	—
		276	54	1,0			99
		310	96	1,1			90
		334	192	1,2			82
		362	235	2,7			36
CdO с добавкой 0,063% Na_2SO_4		256	29	0,6	10 000	17 000	166
		276	91	1,2			82
		304	151	1,9			52
CdO с добавкой 0,12% Na_2SO_4		224	61	1,3	10 000	17 000	76
		252	73	1,9			52
		284	114	2,2			44
		304	194	3,6			27
		324	243	3,9			25
CdO с добавкой 0,19% Na_2SO_4		236	16,4	0,8	20 000	29 000	124
		260	94	2,2			44
		276	118	3,6			27
		302	192	7,0			13,3
CdO с добавкой 0,23% Na_2SO_4		222	12,5	0,5	19 000	22 000	199
		258	25	1,5			66
		280	101	5,1			18,6
		308	182	7,8			11,8

Поэтому во всех опытах мы начинали с измерений каталитической активности при низких температурах, затем переходили к высоким и на этом заканчивали изучение данного образца, не возвращаясь к низким температурам.

Прямые, по которым рассчитывались энергия активации дегидрирования изопропилового спирта на CdO, приведены на фиг. 8. На фиг. 9 приведены данные по зависимости активности (суммарного газовыделения), а на фиг. 10 — селективности (содержание пропилена в газовой смеси) окиси кадмия от содержания в ней Na_2SO_4.

Окисел самого тяжелого элемента в этой группе HgO в атмосфере изопропилового спирта, уже начиная с 100°, легко восстанавливается до металлической ртути. В первые моменты, когда окись ртути еще не полно-

стью восстановилась до металла, выделяется большое количество газа, состоящего почти на 100% из водорода. Учитывая малую поверхность HgO(<5 $м^2/г$), можно сказать, что она обладает высокой активностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Приведенные в табл. 1—3 экспериментальные данные показывают, что на большинстве изученных окислов разложение изопропилового спирта протекает преимущественно в сторону дегидрирования

$$C_3H_7OH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2.$$

Лишь на BeO в изученном интервале температур (312—446°) в соизмеримой степени протекает как дегидрирование, так и дегидратация изопропилового спирта.

Активность и селективность образцов данного катализатора, полученных различными методами, отличаются меньше, чем активность и селективность разных окислов. В сравнительно узких пределах изменяется энергия активации: крайние значения энергии активации для одного и того же катализатора лежат в пределах 5—8 *ккал*, лишь один образец MgO, полученный осаждением гидроокиси из раствора сульфата с последующим прокаливанием, имел аномально низкие значения энергии активации: 100 00 *кал/мол* — для энергии активации дегидрирования и 14 000 *кал/мол* — для энергии активации дегидратации, в то время как на других образцах эти величины равнялись 21 000—28 000 и 30 000—32 000 *кал/мол* соответственно. Этот же образец имел аномально низкую степень дегидратации (2—3%) в изученной области температур, очень высокую удельную поверхность (153 $м^2/г$) и каталитическую активность. Соотношение степеней дегидратации и дегидрирования на разных образцах зависит не только от разности $E_{H_2O} - E_{H_2}$, но и от соотношения коэффициентов k_{0H_2O}/k_{0H_2}, так как в некоторых случаях (см., например, первые 2 образца BeO в табл. 1) катализаторы с разными значениями энергий активации и близкой величиной удельной поверхности давали близкие по величине степени дегидратации и дегидрирования. Образцы BeO, MgO и CdO, полученные из гидроокисей, более активны и дают более высокую степень дегидрирования, чем образцы, полученные прокаливанием карбоната и нитрата, однако если учесть, что эти образцы имеют и бо̀льшую поверхность, то различия в активности оказываются значительно меньше. Удельная каталитическая активность, т. е. выход продукта, рассчитанный на единицу поверхности [9], здесь не рассчитывалась, так как пользование этим понятием возможно лишь в случае катализаторов с одинаковой энергией активации, что явно не подходит для данного случая. Ввиду пересечения аррениусовских прямых не только для разных окислов, но и для образцов разного приготовления одного и того же окисла, катализаторы, наиболее активные в одной области температур, становились наименее активными в другой.

Изучение влияния добавки Na_2SO_4 на каталитическую активность BeO и CdO показало, что оно различно в случаях BeO и CdO. В случае CdO (фиг. 9 и 10) с ростом содержания Na_2SO_4 в катализаторе наблюдалось большое падение активности и роста выхода непредельных углеводородов. В случае BeO (фиг. 5 и 6) активность с ростом содержания Na_2SO_4 несколько повышается, достигает небольшого максимума и падает (как и в случае CdO) при больших содержаниях Na_2SO_4, вероятно вследствие блокировки поверхности. Выход непредельных углеводородов при этом изменяется сравнительно медленно и лишь при большом содержании Na_2SO_4 значительно уменьшается. Возможно, различия в каталитических свойствах разных образцов вызываются неучтенным действием примесей.

Рассмотрение всех экспериментальных данных показывает, что, несмотря на колебания по образцам различного приготовления, в окислах эле-

ментов побочной подгруппы 2-й группы периодической системы: BeO, MgO, ZnO, CdO и HgO с ростом атомного веса металла возрастает каталитическая активность окислов, снижается содержание непредельных углеводородов в условиях опытов, снижается энергия активации дегидратации и дегидрирования (причем в большей степени E дегидрирования, чем E дегидратации). Энергия активации дегидрирования BeO колеблется в пределах 21 000—29 000 *кал/мол*; MgO — 21 000 — 28 000 *кал/мол* (со сделанной выше оговоркой); ZnO — 12 000 — 13 000 *кал/мол*; CdO — 8000 — 16 000 *кал/мол*; HgO занимает, по-видимому, последнее место в этом ряду, так как температура начала дегидрирования изопропилового спирта на ней (100°) много ниже, чем на других окислах. Соответствующий ряд по энергиям активации дегидратации: BeO 32 000—36 000 *кал/мол*; MgO 30 000 — 32 000 *кал/мол*; ZnO 18 000 — 26 000 *кал/мол*; CdO 17 000—24 000 *кал/мол*.

На всех изученных окислах энергия активации дегидрирования была ниже энергии активации дегидратации. Следует, однако, заметить, что при малых заполнениях поверхности (2—8%), как указывалось выше, характер разложения изопропилового спирта (селективность) изменялся, по-видимому, вследствие неоднородности поверхности и дегидрирующий катализатор становился дегидратирующим. В этом случае и закономерности подбора могут быть существенно иными.

Окислы побочной подгруппы второй группы периодической системы отличаются по свойствам от окислов главной подгруппы главным образом по величине абсолютной активности. Предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса для окислов побочной подгруппы: CdO, ZnO на 2—3 порядка выше, чем для окислов главной подгруппы близкого молекулярного веса: CaO, SrO, BaO. Закономерности изменения каталитической активности, энергии активации дегидратации и дегидрирования с ростом молекулярного веса одинаковы в случае окислов побочной и окислов главной подгрупп. При этом BeO и MgO по поведению в этой реакции начинают ряд изменений каталитических свойств побочной, а не главной подгруппы.

Полученные результаты согласуются в основном с представлениями, вытекающими из классификации контактных процессов [10]. Дегидрирование является, по-видимому, процессом окислительно-восстановительного (электронного) типа. Поэтому дегидрирующие свойства окислов должны в какой-то степени изменяться симбатно с электронными свойствами. Можно видеть, что с ростом молекулярного веса окислов побочной подгруппы возрастает не только их каталитическая активность, но и такие, например, «полупроводниковые» свойства, как интенсивность окраски, легкость восстановления, электропроводность (в интервале температур, при которых идет в нашем случае — катализ, вероятно, в основном мы имеем дело с собственной, а не с примесной проводимостью [11]).

Сравнение данных по дегидратирующим свойствам окислов с нашими данными по кислотноосновным свойствам этих же окислов [12] показывает симбатность изменения дегидратирующих и кислотных свойств. По-видимому, дегидратация является процессом кислотного типа и обусловлена прямым переходом протона. Кислотные свойства контактов — окислов побочной подгруппы 2-й группы — выражены слабо, что имеет отражение и в их слабой дегидратирующей способности. Лишь на окиси бериллия, стоящей в начале 2-й группы и имеющей амфотерные свойства, наблюдается в значительной степени дегидратация.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность и селективность по отношению к разложению изопропилового спирта окислов металлов побочной подгруппы 2-й группы периодической системы Менделеева: BeO, MgO, ZnO,

CdO и HgO в струевой установке при атмосферном давлении в интервале температур 190—454°.

2. На MgO, ZnO, CdO и HgO в изученных условиях преобладает дегидрирование изопропилового спирта. На BeO дегидрирование и дегидратация протекают в сравнимых размерах. С ростом температуры во всех случаях процент дегидратации возрастал, т. е. энергия активации дегидратации была выше энергии активации дегидрирования.

3. Изменение метода получения окислов значительно изменяет его каталитические свойства: каталитическую активность, энергию активации дегидратации и дегидрирования, а также величину удельной поверхности. Однако эти изменения не перекрывают различий, зависящих от положения элемента, образующего окисел. Понятие «удельная каталитическая активность» не применимо для характеристики зависимости каталитической активности окислов от положения элементов, их образующих в периодической системе.

4. Примеси, захваченные катализатором при его приготовлении или искусственно введенные (например ион SO_4^{--}), существенно изменяют активность окислов и направление процесса.

5. При сопоставлении каталитических свойств окислов 2-й группы с положением металла, образующего окисел, в периодической системе элементов обнаружено, что каталитическая активность растет с увеличением атомного веса металла. В этом же направлении возрастает процент дегидрирования спирта, падают энергии активации дегидратации и дегидрирования.

6. В адсорбционном слое при малых заполнениях поверхности (2—8%) направление разложения спирта может изменяться. На ZnO в этих условиях дегидратация преобладает над дегидрированием.

7. Высказано предположение о связи направления разложения изопропилового спирта с электронными и кислотноосновными свойствами катализатора.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Сабатье. Катализ в органической химии. ИЛ, 1932, стр. 167—169; P. Sabatier, J. B. Senderens, C. r. 136, 738, 921, 983 (1903).
2. H. Adkins, P. Millington, J. Am. Chem. Soc. 51, 2449 (1929).
3. H. Adkins, P. Lazier, J. Am. Chem. Soc. 46, 2291 (1924); 48, 1671 (1926).
4. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, ДАН 92, 569 (1953).
5. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, ДАН 94, 73 (1953).
6. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 668.
7. В. И. Левин, Проблемы кинетики и катализа 7, 297 (1949).
8. Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа 8, 224 (1955).
9. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская, ЖФХ 26, 492 (1952).
10. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа 8, 110 (1955).
11. Г. Буш, Усп. физ. наук 47, 258 (1952).
12. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа 8, 248 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

А. М. РУБИНШТЕЙН, М. И. ДАШЕВСКИЙ и Н. А. ПРИБЫТКОВА

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Электронная микроскопия как метод непосредственного изучения катализаторов и адсорбентов пока нашла ограниченное применение из-за трудностей получения образцов в форме, необходимой для съемки в электронном микроскопе. До настоящего времени исследовались главным образом модельные системы — массивные металлы [1], дымовые налеты, практически в катализе не применяемые, или различные коллоидные системы — некоторые коллоидные катализаторы фотоэмульсии, осадки гидроокисей и солей. Ознакомление со специальной, посвященной электронно-микроскопическому методу, монографической [2] и журнальной [3—7] литературой последних лет, дает возможность придти к выводу, что малые сдвиги в деле применения электронной микроскопии к изучению дисперсных и поликристаллических твердых тел объясняются исключительно несовершенством и недостаточным обилием методов подготовки вещества к исследованию.

В применении к твердым телам эти методы можно разделить на п р я м ы е и к о с в е н н ы е. К прямым методам относятся те, которые позволяют производить н е п о с р е д с т в е н н о е наблюдение объекта, а именно — способы приготовления образцов из суспензий [2, 3], нанесение на пленку предельно раздробленного вещества, затирание исследуемого вещества в пленкообразующее вещество и ряд приемов, предложенных недавно под названием сухих способов приготовления препаратов [4], способов, также сводящихся к механическому измельчению материала и улавливанию на пленку наиболее тонкой части аэрозоля.

К числу косвенных методов относится приготовление различных одно- и двухступенчатых реплик, т. е. слепков с поверхности изучаемого объекта, которые в дальнейшем и рассматриваются в электронном микроскопе. Эти методы подробно описаны в ряде статей. Например недавно для получения реплик предложено использовать вместо коллодия или метилметакрилата раствор полиамида в $HCOOH$ [5]. Разработаны различные методы снятия двухступенчатых реплик путем напыления на коллодиевую или метакрилатную пленку кремния и кварца с последующим растворением органической подложки [2, 6, 7]. Напыление на реплики тех или иных металлов (подтенение) во многих случаях облегчает рассматривание, а главное — интерпретацию электронно-микроскопической картины.

С точки зрения исследования катализаторов, обычно представляющих сформованные определенным образом поликристаллические высокодисперсные твердые тела, указанные методы страдают существенными недостатками. Так, упомянутые выше «прямые» методы, естественно, не могут передать с достаточной степенью надежности и детальности внутреннюю структуру сформованной частицы катализатора, поскольку такие методы основаны на разрушении самой этой частицы.

Метод реплик, помимо того, что он является косвенным, также дает ограниченную характеристику частицы катализатора, отображая только видимую, геометрическую поверхность зерна и не давая представления о его внутренней структуре, которая может заметно отличаться от строе-

ния геометрической поверхности в результате механических (истирание, скалывание) и химических (гидратация, окисление) воздействий на последнюю. Необходимость дополнения сведений, даваемых репликой, данными о внутренней структуре зерна катализатора, как нам кажется, совершенно очевидна, в особенности, если ясно сформулировать требования к электронной микроскопии катализаторов.

Идеальной, с точки зрения электронной микроскопии катализаторов, возможностью была бы возможность непосредственного наблюдения: а) формы и размеров элементарных кристалликов; б) характера их агрегации; в) характера распределения фаз; г) пористой структуры зерна, начиная с тонких (<100 Å) и кончая крупными порами, что возможно при использовании различных степеней увеличения. Все эти данные важны потому, что с ними связана не только активность катализатора, но и прочность его зерна, часто определяющая возможности практического использования данного катализатора.

При ознакомлении с существующими методами подготовки твердых тел к электронно-микроскопическому исследованию мы обратили внимание на удивительный факт: богатый опыт обычного микроскопического и электронно-микроскопического исследования биологических объектов совершенно не был учтен. Мы не нашли среди описанных методов электронно-микроскопического исследования катализаторов и адсорбентов метода рассматривания или съемки тонких или ультратонких срезов. А между тем именно этот метод в применении к катализаторам и адсорбентам мог бы дать очень много и полностью соответствовал бы изложенным выше требованиям. Вполне естественно, что мы предприняли попытку экспериментально проверить возможности, открываемые микротомией, причем получили вполне удовлетворительные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи со значительно бо́льшей разрешающей способностью (и меньшей длиной волны) электронного микроскопа по сравнению с оптическим микроскопом, требования к срезам биологических объектов для электронной микроскопии значительно повысились. Новые типы микротомов способны давать ультратонкие срезы вплоть до 0,01 μ, а иногда даже меньше. К сожалению, отечественных микротомов такого типа не имеется.

Современные микротомы, как показывает литература, конструируются на основе следующих главных принципов:

1) замена механической подачи блока к ножу легко регулируемой и гораздо более тонкой термоподачей;

2) замена стального ножа стеклянным — свежим сколом зеркального стекла под определенным углом и

3) применение антивибрационных и центрирующих устройств у объектодержателя.

В современных микротомах для получения ультратонких срезов нож закреплен жестко, а объект подается на нож вращением диска объектодержателя, на котором он закреплен, причем поступательное движение объектодержателя обеспечивается равномерным тепловым расширением узла подачи. Как указывает Юнг [8], конструирование свободного от вибрации объектодержателя должно основываться на использовании поверхностей стекол, пришлифованных друг к другу до оптического контакта; при смазке соответствующей вязкости взаимная центрировка ведущего (закрепленного на узле подачи) и ведомого стеклянных дисков осуществляется автоматически, быстро и надежно. Этот принцип и был в общей форме использован нами при конструировании и изготовлении микротома для получения ультратонких срезов, изображенного на фиг. 1, удовлетворяющего также и приведенным выше другим принципам конструирования. Ввиду отсутствия в литературе подробных описаний ряда узлов этого точного и тонкого прибора, многие детали в нем имеют ориги-

нальную конструкцию. Более подробное описание самого прибора мы дали в специальной статье [9].

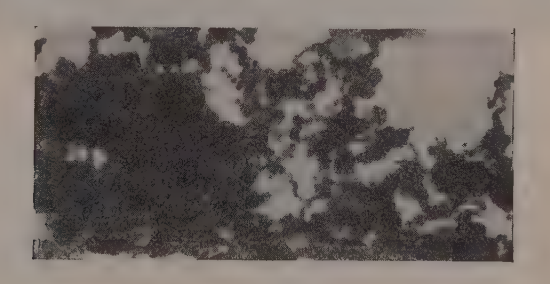
Испытание прибора при помощи точного индикатора показало, что благодаря тонкости регулировки термоподачи перемещение объекта к ножу можно регулировать вплоть до 1 μ в минуту и, изменяя при этом число



Фиг. 1

оборотов объектодержателя, получать срезы различной толщины. Так, при 130 об/мин и подаче 1μ/*мин*, мы получали срезы, идущие непрерывной лентой, толщина которых была менее 0,01 μ ,т. е. порядка 100 Å.; эти срезы на поверхности воды трудно различимы в бинокулярную лупу МБИ-2 при максимальном увеличении.

Естественно, что попытка получения срезов непосредственно с зерна катализатора не могла дать хороших результатов из-за его хрупкости



Фиг. 2

и сравнительно небольших сил сцепления составляющих его частиц: в этом случае можно было ожидать лишь такого же результата, как и при описанных выше сухих методах приготовления препаратов.

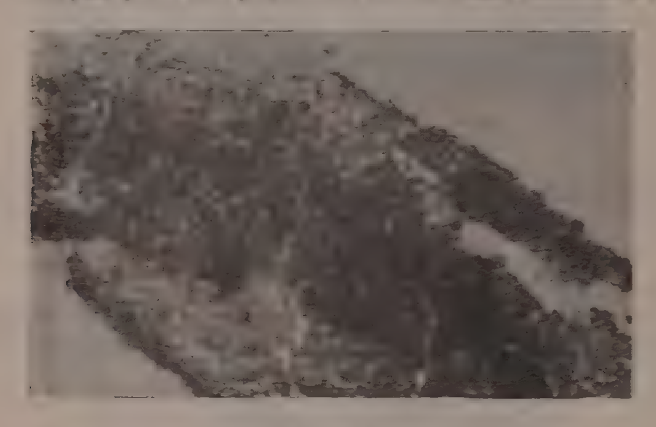
Срезы, приготовленные нами, были сделаны с использованием методов, применяемых в биологии, а именно — путем приготовления «блоков»: исследуемый образец заполимеризовывался в смеси метил- и бутилметакрилата 1 : 3 при 50° (в течение 24—48 *ч*) и уже этот блок подвергался резанию на микротоме. При этом благодаря эластичности и вязкости наполнителя (метакрилата) устранялось раскрашивание и распыление объекта и в срезе полностью сохранялась структура слоя, вырезанного из зерна катализатора. Необходимо отметить, что получение хороших результатов в очень большой степени зависит от качества стеклянных но-

жей, в изготовлении которых имеется ряд трудностей: нож должен быть со свежим, ровным сколом, сделанным под углом ~45°.

Мы убедились, что строение очень тонких срезов можно рассматривать и подвергать съемке в электронном микроскопе непосредственно, не удаляя цементирующую пленку метакрилатного полимера (фиг. 2). При толщине пленки порядка 0.01 μ метакрилатный наполнитель очень легко растворяется в водном ацетоне или других (неводных) органических растворителях и, таким образом, на сеточку объектодержателя электронного микроскопа можно поместить освобожденный от метакрилата срез (фиг. 3).

В качестве примеров получаемых при этой методике результатов на фиг. 2 изображен электронно-микроскопический снимок смешанного NiO — Al_2O_3-катализатора, приготовленного совместным осаждением и последующим прокаливанием при 400°. Эта фотография показывает, что получаемая таким образом картина действительно передает строение зерна катализатора, характер образующих его частиц и размеры пор. Снимок получен с увеличением 21 000.

Значительно более высокодисперсный MgO-катализатор, размеры кристаллов в котором рентгенографически можно было оценить в 50—60 Å,



Фиг. 3

дал при увеличении 16 000 раз картину, изображенную на фиг. 3, характерной чертой которой является большая однородность по размерам кристалликов и, видимо, — пор. Форма кристалликов выражена не резко, что, по всей вероятности, зависит главным образом от того, что их размеры лежат на грани разрешающей способности ЭМ-3. Далее, по поводу этого снимка можно отметить, что он показывает довольно равномерную и малую толщину объекта, хорошо пропускающего электронный пучок, и, что очень важно, — отсутствие помех от торчащих или належащих слоев, которые обычно имеют место при применении других методов.

Резюмируя, мы можем сказать, что метод приготовления ультратонких срезов и их электронно-микроскопического исследования применим не только к биологическим объектам, но и к таким твердым телам, как катализаторы и адсорбенты. Естественно, некоторый круг чисто методических вопросов подлежит дальнейшему изучению. Так, например, необходимо будет поставить ряд опытов с катализаторами или адсорбентами различной степени твердости, с объектами, построенными из кристаллов различной величины, и, вероятно, выяснить влияние ряда других свойств катализаторов. Однако уже сейчас ясно, что метод получения ультратонких срезов представляет существенное дополнение к ныне применяемым методам подготовки твердых тел для электронной микроскопии.

ВЫВОДЫ

1. Предложено применение метода получения ультратонких срезов для электронно-микроскопического исследования структуры катализаторов и адсорбентов и приведены примеры получаемых результатов.

2. Впервые в СССР сконструирован и изготовлен микротом для получения срезов, толщина которых не превышает 0,01 μ.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Третьяков. Диссертация, ИФХ АН СССР; С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ЖФХ 23, 50 (1949); ДАН 91, 1167 (1953); С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», вып. 7, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 72.
2. Электронная микроскопия, гл. 10, под ред. акад. А. А. Лебедева, ГТТИ, М. 1954.
3. К. С. Ляликов и Б. Н. Пискунова, Усп. научн. фотографии 3, 168 (1955).
4. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, ЖФХ 24, 21 (1950); ДАН 91, 585 (1953).
5. H. Hove, Naturwiss. 41, № 8, 193 (1954).
6. J. M. Dowson, Brit. J. Appl. Phys. 4, № 6, 177 (1953).
7. R. Bernard, S. Bernard, C. r. 238, № 2, 222 (1954).
8. F. Jung, G. Mai, Das Deutsche Gesundheitswesen 10, № 38, 1250 (1955).
9. А. М. Рубинштейн и М. И. Лашевский, Приборы и стенды № П—56—520 (1956), Изд. ВИНТИ.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН и К. Г. РУДНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНОЙ НИКЕЛЬ-МАГНИЕВОЙ СОЛИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время известно несколько типов никелевых катализаторов низкотемпературного гидрирования. Однако широкое применение получил лишь один — скелетный. Остальные почти не применяются вследствие относительно малой их активности или потому, что их приготовление сопряжено с трудностями. Недавно Лангенбек с сотрудниками [1] приготовили ряд катализаторов низкотемпературного гидрирования путем разложения в струе водорода при 350° смешанных муравьино- и щавелевокислых солей никеля и магния, а также никеля и цинка. Еще более активные катализаторы были получены в работе Данеша с Йиру [2] при разложении смешанных оксалатов в глубоком вакууме при 430—450°. Катализаторы этого типа высокоактивны и приготовление их несложно. Новый способ приготовления активных никелевых катализаторов важен еще в одном отношении. Из отработанного или дезактивированного скелетного никелевого катализатора практически трудно было получить катализатор низкотемпературного гидрирования. Теперь никель из отработанного никелевого катализатора после превращения в азотнокислую соль может быть легко переведен в катализатор низкотемпературного гидрирования. Представлялось интересным более широко исследовать некоторые свойства этих катализаторов: активность, термическую устойчивость и содержание в них водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

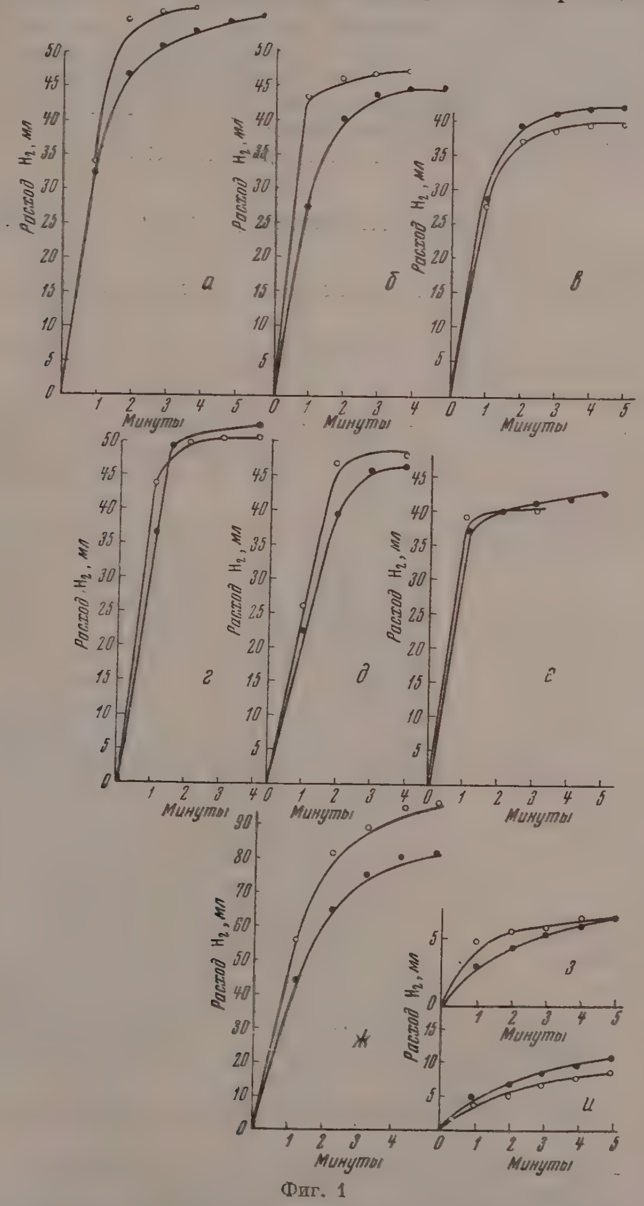
Как показали Ринекер с сотрудниками [3], наибольшей активностью (считая на единицу веса) обладали катализаторы Ni — MgO, содержащие от 20 до 50% никеля. В наших опытах применялся катализатор, содержащий равные весовые количества Ni и MgO. 30 *г* окиси магния растворялись в муравьиной кислоте и сливались с водным раствором 95,5 *г* двухводной соли формиата никеля. Полученная после упаривания смешанная соль тщательно измельчалась в ступке и восстанавливалась в струе водорода в течение 2 *ч* при 350°. Полученный после восстановления катализатор охлаждался в токе водорода до комнатной температуры и выгружался под слой воды.

Активность образцов катализатора оценивалась по скорости гидрирования в их присутствии приблизительно эквимолекулярных количеств различных веществ, соответствующих расходу 50 *мл* водорода. Стирол, пиперилен, ацетали и соединения, содержащие атом кремния, гидрировались в диоксане*, а остальные вещества — в 96%-ном этиловом спирте (10 *мл*). Реакция проводилась при 20° в утке длиной 180 *мм* и диаметром 30 *мм*. Длина хода качалки 10,5 *см* и число качаний не менее 700 односторонних в минуту. Было найдено, что эти условия обеспечивают проведение

* Диоксан был свободен от перекисей.

реакции в кинетической области [4]. До реакции катализатор промывался 10 *мл* соответственно спирта или диоксана при встряхивании. Водород применялся электролитический.

Для сравнения параллельно с катализатором Ni — MgO определялась активность скелетного никелевого катализатора в тех же реакциях и в ана-



Фиг. 1

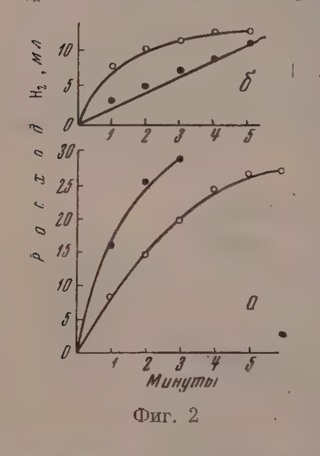
логичных условиях. Скелетный катализатор получался двухчасовым выщелачиванием 20%-ной щелочью 50%-ного сплава при 105°. На графиках кинетические кривые гидрирования с катализатором Ni — MgO обозначены светлыми кружками (○), а на скелетном — черными кружками (●). В опытах, представленных кинетическими кривыми *з* и *и* на фиг. 1, кривыми

а и *д* — на фиг. 3 и кривыми фиг. 4—6 и 8, применялись количества катализаторов, содержавших 0,5 *г* никеля, а в остальных — 1 *г*. В каждом опыте применялась новая порция катализатора. Все операции проводились в условиях, при которых катализатор не мог соприкасаться с воздухом.

В работе изучалась активность катализатора Ni — MgO в реакциях гидрирования диеновых соединений, веществ, содержащих двойную или тройную углерод-углеродную связи, а также кислород- и кремнесодержащих соединений. На графиках приведены кинетические кривые, характеризующие скорость гидрирования этих соединений в присутствии катализаторов Ni — MgO и скелетного никелевого.

Как видно из фиг. 1, стирол (1,*а*), двойная C = C-связь в ацетале ($CH_3CH(OCH_3)OC(CH_3)_2CH=CH_2$ 1,*б*) и в окиси мезитила (1, *в*), винилгексиловый и винилфениловый эфиры (1, *г* и 1, *д*), тройная связь в гептине-1(1, *е*) и в ацетале $CH_3CH(OCH_3)OC(CH_3)_2C\equiv CH$ (1, *ж*), связь C = O в бензо- и ацетофеноне* (1,*з* и 1, *и*) на обоих катализаторах гидрируются примерно с одинаковой скоростью. Бензальдегид (фиг. 2, *а*), и метилэтилкетон (фиг. 2 ,*б*), в присутствии катализатора Ni — MgO гидрируются с большей скоростью, чем со скелетным никелем.

В реакциях гидрирования коричного спирта и коричной кислоты (фиг. 3,*а*; 3,*б*), пиперилена, циклогексена, толана и октена-2 (фиг. 3,*в*; 3,*е*), а также двойной C = C-связи в соединении, содержащем атом кремния $CH_3Si(CH_2)_3OCH = CH_2$ (фиг. 3, *ж*), активность катализатора Ni — MgO значительно ниже, чем скелетного никеля.



Фиг. 2

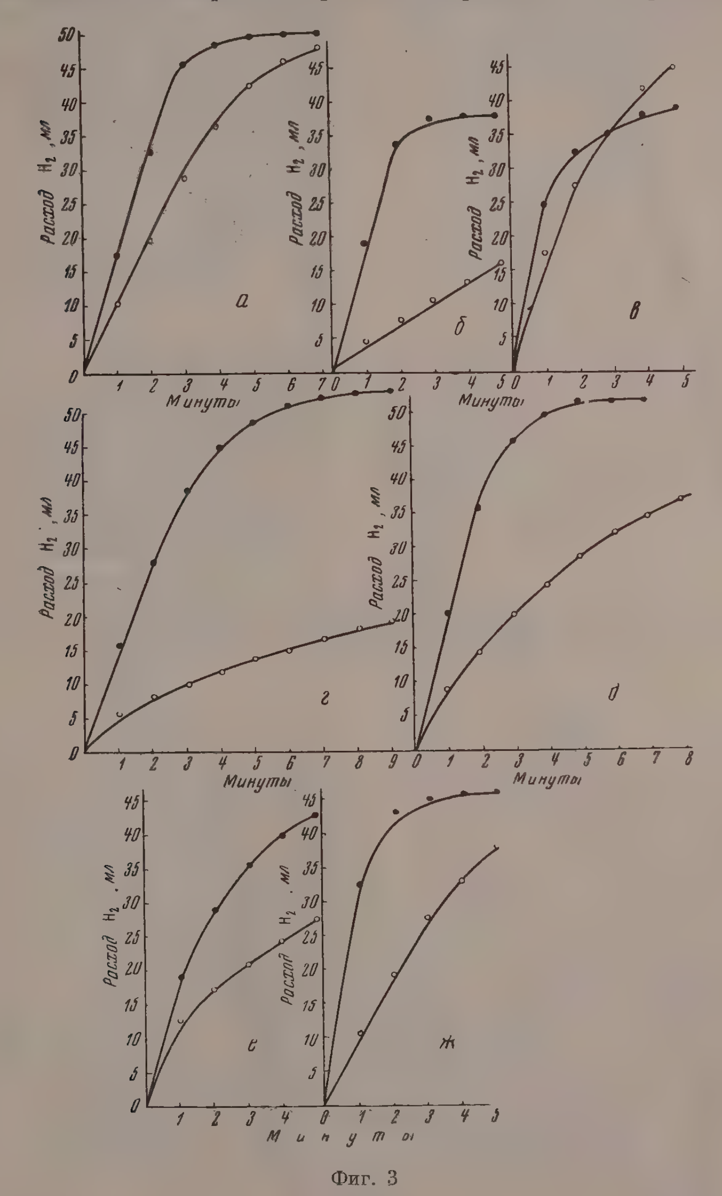
Из полученных данных следует также, что скорости гидрирования различных функциональных групп на катализаторе Ni—MgO, в общем, следуют в том же порядке, что и на скелетном никеле. С наибольшей скоростью водород присоединяется к этиленовой связи. Из диенов с системой сопряженных двойных связей циклопентадиен гидрируется быстрее, чем пиперилен. Гептин гидрируется с большей скоростью, чем толан, а бензальдегид быстрее, чем ацето- и бензофенон или метилэтилкетон. Наиболее медленно гидрируется двойная C=C-связь в соединениях, содержащих атом кремния или карбоксильную группу. Последнее, вероятно, объясняется тем, что адсорбция на Ni—MgO гидрируемой молекулы группой $C(=O)OH$ или атомом кремния конкурирует с адсорбцией группой C=C на металлическом компоненте катализатора.

Были проведены опыты по восстановлению слоя смешанной соли длиной в 150 *мм* различной толщины в трубке диаметром 20 *мм*. Оказалось, что катализаторы, полученные при разложении двух порций смешанного формиата в 7 и 46 *г*, мало отличались по активности. Необходимо отметить, что во время реакции при встряхивании катализатор взмучи-

* Показана скорость реакции за первые 5 мин.

вается и гидрируемая жидкость трудно отделяется от него фильтрованием. Возможно, что образцы с большим содержанием никеля (и полученные из щавелевокислых солей) не будут обладать этим недостатком.

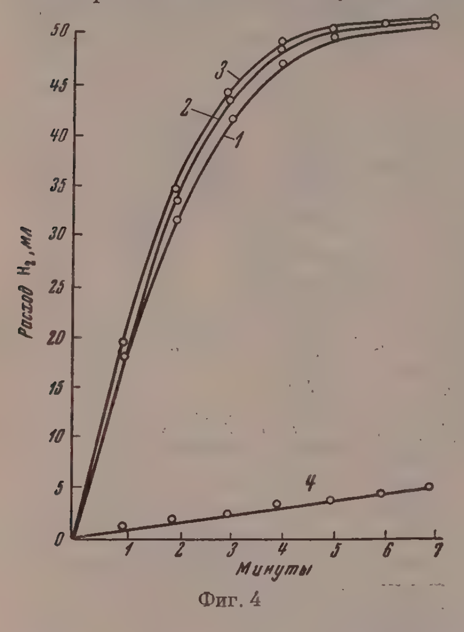
Для исследования термической устойчивости катализатор в виде пасты помещался в кварцевую трубку, обогреваемую электропечью. Во



Фиг. 3

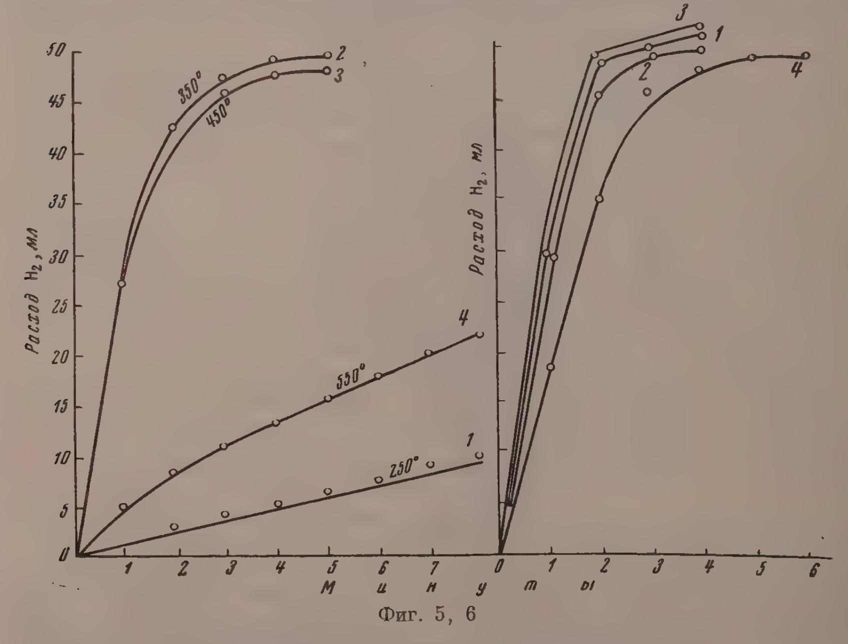
все время опытов через трубку пропускался азот со скоростью 4 *л/ч*. Азот предварительно освобождался от кислорода и влаги пропусканием над нагретыми медными стружками, а затем—через раствор пирогаллола и серную кислоту. Нагревание печи до температуры опыта не занимало более 30—40 *мин* и не включалось в продолжительность опыта. По окон-

чании опыта катализатор охлаждался до комнатной температуры и в токе азота выгружался под слой спирта или воды. Активность образцов катализатора в этих и последующих опытах характеризовалась скоростью поглощения водорода при гидрировании 0,2495 г винилфенилового эфира в 10 мл 96%-ного этилового спирта при 20°. Из фиг. 4 следует, что после 2 ч нагревания при 235 и 400° (кривые *2,3*) катализатор полностью сохранил свою первоначальную активность (кривая *1*). Лишь после нагревания при 550° (2 ч) активность катализатора резко (в 15—20 раз) снизилась (кривая *4*). Таким образом, термическая устойчивость этого катализатора примерно такая же, как и скелетного никелевого [5].



Фиг. 4

Ранее было показано, что никелевые катализаторы низкотемпературного гидрирования, как правило, содержат значительные количества химически активного водорода [6]. Для определения содержания водорода в изучаемом катализаторе последний был обработан 3%-ным раствором бензохинона в диоксане при встряхивании в течение часа при 60° в атмосфере азота. Анализ продукта реакции на содержание гидрохинона по-

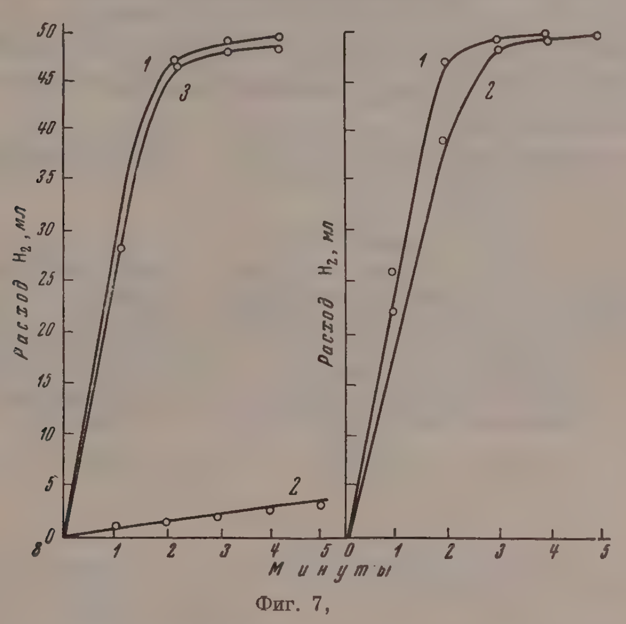


Фиг. 5, 6

казал, что в 1 г никеля этого катализатора содержится 65 мл водорода. Примерно столько же водорода содержится в 1 г скелетного никелевого

катализатора. После обезводороживания катализатор был неактивен.

Как видно из фиг. 5, оптимальная температура восстановления смешанной соли (при двухчасовом нагревании) лежит в пределах 350—450°, кривые *2* и *3*. Снижение температуры восстановления до 250° и повышение ее до 550° (кривые *1*, *4*) приводят к резкому снижению активности получаемого катализатора. Уменьшение скорости пропускания водорода с 4,5 до 3 или 1,8 *л/ч* при восстановлении 7*г* смешанной соли почти не влияет на активность катализатора (фиг. 6, кривые *1*, *2*, *3*). При дальнейшем снижении скорости пропускания водорода до 0,8 *л/ч* получается уже менее активный катализатор (кривая *4*).



Фиг. 7,

Были проведены также опыты разложения смешанной соли формиатов в отсутствие водорода. Из фиг. 7 видно, что никель, полученный разложением двойной соли в течение 2 *ч* при 350° в атмосфере азота (кривая *2*), был приблизительно в 25 раз менее активен, чем никель, полученный разложением в струе водорода (кривая *1*). При последующей обработке этого малоактивного образца водородом в течение 2 *ч* при 350° он приобрел нормальную активность (кривая *3*).

Известно, что скелетный никелевый катализатор можно окислить при 350—400° и затем, восстановив при той же температуре образовавшуюся закись никеля водородом, вновь получить катализатор низкотемпературного гидрирования [7]. Активный катализатор Ni—MgO был также окислен кислородом воздуха в течение 2 *ч* при 400°, а затем восстановлен в течение 2 *ч* водородом при 350°. Как следует из фиг. 8 (кривая *2*), катализатор имел активность, равную активности исходного образца (кривая *1*). Таким образом, этот катализатор, подобно другим никелевым, может регенерироваться окислением и последующим восстановлением.

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное исследование свойств скелетного никелевого катализатора и катализатора Ni—MgO, приготовленного из смешанной никель-магниевой соли муравьиной кислоты, в реакциях гидрирования при комнатной температуре.

Показано, что виниловые эфиры, гептин-1, окись мезитила, стирол, ацетали с двойной и тройной связью, ацетофенон и бензофенон гидрируются примерно с одинаковой скоростью на катализаторе Ni—MgO и на скелетном никелевом катализаторе. Метилэтилкетон и бензальдегид в присутствии катализатора Ni—MgO гидрируются с большей скоростью, чем со скелетным катализатором. В реакциях гидрирования октена-2, коричного спирта, коричной кислоты, пиперилена, циклогексена, толана и соединений, содержащих атом кремния, активность катализатора Ni—MgO ниже активности скелетного никеля.

2. Найдено, что в отношении термической устойчивости, содержания сорбированного водорода и возможности регенерации окислением и последующим восстановлением этот катализатор сходен со скелетным никелевым.

Катализатор, полученный разложением смешанной соли в атмосфере азота, мало активен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Langenbeck, A. Giller, Z. anorg. allg. chem. 272, 64 (1953).
2. V. Daneš, P. Jiry, Chemice listy 50, № 2, 304 (1956).
3. G. Rienäcker, M. Schubert-Birckenstaedt, J. W. Birckenstaedt, H. Walter, Z. anorg. allg. chem. 279, 59 (1955).
4. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 491.
5. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1111.
6. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности (доклады к всесоюзному совещанию), 558, (1955).
7. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, ДАН 91, 569 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

А. А. БАЛАНДИН, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. В. НИКИФОРОВА

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ И ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ГИДРИРОВАНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА, ЭТИЛФЕНИЛИЗОПРОПИЛПЕРЕКИСИ И ГИДРОПЕРЕКИСИ ТЕТРАЛИНА

При помощи появившихся недавно данных о средней энергии перекисной связи O—O [1] было показано расчетным путем [2] на основании мультиплетной теории, что гидрогенолиз перекисных соединений должен достаточно легко идти на никелевом катализаторе. Рассмотрим здесь подробнее этот расчет.

Гидрогенолиз связи O—O — реакция термодинамически возможная; ее протекание на никеле передается дублетной схемой

$$\begin{matrix} -O & H \\ | & | \\ -O & H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & Ni & \\ O & & H \\ \vdots & & \vdots \\ O & & H \\ & Ni & \end{matrix} (M) \longrightarrow \begin{matrix} -O & -H \\ -O & -H \end{matrix} \qquad (1)$$

Обозначая энергии связи через Q, согласно уравнениям мультиплетной теории [3], имеем, что теплота образования мультиплетного комплекса M в пределе равна

$$E' = -Q_{O-O} + 2Q_{O-Ni} - Q_{H-H} + 2Q_{H-Ni}, \qquad (2)$$

так как разрываются связи O—O и H—H и атомы O и H притягиваются к никелю [см. схему (1)]. Теплота разложения M аналогично в пределе равна

$$E'' = 2Q_{O-H} - 2(Q_{O-Ni} + Q_{H-Ni}), \qquad (3)$$

так как образуются две связи O—H продуктов реакции и атомы O и H отрываются от поверхности.

Подставляя в уравнения (2) и (3) значения Q, известные из [2] (см. табл. 1 в [2]), а именно $Q_{O-O}=47$; $Q_{H-H}=104{,}2$; $Q_{O-H}=110{,}6$; $Q_{O-Ni}=48{,}5$; $Q_{H-Ni}=55$ *ккал*, находим, что $E'=55{,}8$, а $E''=14{,}2$ *ккал/мол*. Наименьшей из величин E' и E'', определяющей скорость реакции, является $E''= 14{,}2$ *ккал/мол*. Вследствие того что E'' положительно, реакция действительно должна идти легко.

Согласно Коттреллу, «определение точного значения теплоты образования органических перекисей сопряжено с трудностями» [1]. Поэтому величина Q_{O-O} известна не очень точно. Посмотрим, как влияет возможная здесь неточность на полученный выше результат, для чего в уравнениях (2) и (3) будем считать Q_{O-O} величиной переменной. Из уравнения (3) видно, что E'' не зависит от Q_{O-O}, поскольку последняя величина не входит в это уравнение. Эта постоянная в данных условиях величина $E' =$

$=14{,}2$ *ккал/мол* будет определять скорость реакции до тех пор, пока не будет $E'' = E'$. Подставив в уравнение (2) $E'=14{,}2$ *ккал/мол* и те же величины Q, что и раньше (кроме $Q_{\text{O-O}}$), мы из уравнения (2) находим, что предельное значение $Q_{\text{O-O}}=88{,}6$ *ккал*. Этот предел, более чем на 40 *ккал*, превышает принятое значение $Q_{\text{O-O}}=47$ *ккал*, что безусловно во много раз больше возможной экспериментальной неточности в определении $Q_{\text{O-O}}$. Таким образом, вероятная погрешность в определении $Q_{\text{O-O}}$ не может изменить полученный результат, состоящий в том, что гидрогенолиз перекисной связи должен легко идти на никеле.

Проведенный выше расчет касается средней энергии связи O—O. Как было показано [4], заместители при O должны влиять на E'' и на скорость гидрогенолиза. Однако пока не станут известны индивидуальные энергии связей RO—Ni и RO—H в зависимости от природы заместителя R, что требуется для определения E'' по уравнению (3), до тех пор такие расчеты нельзя еще провести. Точно так же являются делом будущего расчеты по уравнениям (2) и (3) для других катализаторов (K), так как здесь пока неизвестны энергии связи C—K, O—K и H—K. На этом примере видно, насколько важно определение энергий связи для катализа. Пока в подобных вопросах приходится базироваться только на прямом эксперименте.

Экспериментально каталитическое восстановление органических перекисей изучено мало. В литературе имеются лишь 2—3 указания на гидрирование перекисных соединений. Пэйджет [5] нашел, что на палладиевом катализаторе аскаридол гидрируется до ненасыщенного ментендиола; наоборот, на платиновом катализаторе гидрируется двойная связь и образуется дигидроаскаридол:

OH ← H_2/Pd — [аскаридол] — H_2/Pt → [дигидроаскаридол]
OH

Дюфресс и Упийяр [6] установили, что фотоокиси антраценового и тетраценового рядов в присутствии скелетного никелевого катализатора гидрируются до соответствующих диолов. В патенте [7] указывается, что гидрирование ароматических гидроперекисей может быть осуществлено на скелетных никелевом и кобальтовом катализаторах под давлением 20—25 *атм*. При этом получаются соответствующие спирты, например при гидрировании гидроперекиси кумола образуется фенилизопропиловый спирт:

Кинетика гидрирования перекисей и гидроперекисей исследованию еще не подвергалась. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по гидрированию гидроперекиси изопропилбензола (2-фенилпропангидропероксид-2) (I), этилфенилизопропилперекиси [этил-(2-фенилпропил-2)пероксид, (II), гидроперекиси тетралина (1, 2, 3, 4-тетрагидронафталингидропероксид-1) (III) и дитретичнобутилперекиси [ди-(2-метилпропил-2) пероксид] (IV) на скелетном никелевом катализаторе и на Pd-черни.

CH_3—$C(CH_3)(C_6H_5)$—O—OH (I) CH_3—$C(CH_3)(C_6H_5)$—O—O—C_2H_5 (II) O—OH (III) CH_3—$C(CH_3)_2$—O—O—$C(CH_3)_2$—CH_3 (IV)

В работе были получены данные о скорости гидрирования перекисной группы и о влиянии различных факторов на протекание этого процесса. Опыты показали, что исследованные перекисные соединения (I)—(III) в присутствии скелетного никелевого катализатора гидрируются уже при 5° и нормальном давлении. Расход водорода в этих условиях соответствует гидрированию перекиси до спирта. Качественной реакцией с тиоцианатом [8] было установлено, что в конце опыта перекись в продуктах реакции отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор готовился выщелачиванием порошка Ni—Al сплава с содержанием 50% Ni 20%-ным раствором едкого натра при температуре кипения раствора в течение 2 *ч*, после чего промывался водой до нейтральной реакции на фенолфталеин и хранился под спиртом.

В качестве растворителей применялись 96%-ный этиловый спирт, гексиловый спирт, циклогексан, декалин и бензол. Гидрирование проводилось в утке с рубашкой, соединенной с термостатом ТС-15, на быстроходной качалке с длиной хода 13 *см*. Длина утки 180 *мм*, диаметр 35 *мм*. Катализатор вводился в утку в токе водорода и донасыщался водородом в течение 20 *мин* в тех же условиях, в каких проводился опыт (растворитель, температура, скорость перемешивания). Для получения сравнимых данных каждый опыт проводился на свежей порции катализатора. Объем водорода измерялся через каждые 30 *сек*.

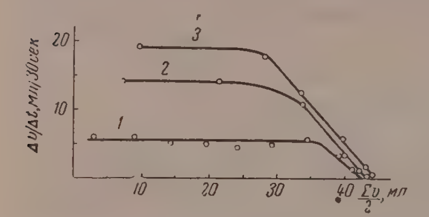
Влияние скорости перемешивания изучалось на примере этилфенилизопропилперекиси. Опыты проводились при 20° с 0,5 *г* скелетного никеля и навеской перекиси 0,27 *г*, растворенной в 15 *мл* этилового спирта. Оказалось, что с увеличением числа односторонних качаний от 500 до 900 в 1 *мин* скорость гидрирования увеличивается незначительно, а свыше 900 качаний в 1 *мин* остается практически постоянной. Поэтому гидрирование проводилось при скорости перемешивания в 1000 односторонних качаний в 1 *мин*, что обеспечивало проведение процесса в кинетической области.

Гидрирование гидроперекиси изопропилбензола. Техническая гидроперекись изопропилбензола была подвергнута двукратной очистке переводом в натриевую соль с последующим разложением соли 10%-ной серной кислотой. Перекись экстрагировалась бензолом, который отгонялся затем в вакууме. Перекись имела n_D^{20} 1,5230; по литературным данным [8]: n_D^{20} 1,5233. Опыты проводились с навесками гидроперекиси в 0,3 *г* в 15 *мл* растворителя при 20° в присутствии 0,5 *г* скелетного никеля.

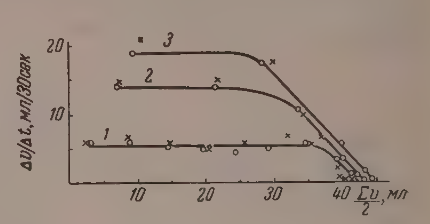
Порядок реакции и влияние увеличения количества катализатора на скорость реакции. Из фиг. 1 видно, что гидрирование гидроперекиси изопропилбензола в этиловом спирте в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора протекает с постоянной скоростью, т. е. реакция имеет нулевой порядок. Это подтверждается также тем, что при увеличении объема растворителя от 15 до 30 и 50 *мл* начальная скорость поглощения водорода при гидрировании 0,3 *г* гидроперекиси была равна соответственно 14,3, 14,9 и 15,4 *мл*/30 *сек*. Таким образом, изменение концентрации гидроперекиси в растворе не влияет на скорость гидрирования, а также на характер кинетической кривой. С увеличением количества катализатора от 0,5 до 1—1,5 и 3 *г* скорость реакции возрастает приблизительно пропорционально (фиг. 1); это говорит о том,что наши опыты проводились в кинетической области.

Стабильность катализатора и влияние продуктов реакции на скорость гидрирования гидроперекиси. В 2—3 опытах, последовательно проведенных на одной и той же порции никелевого катализатора (0,5 *г*), скорость гидрирования сохранялась постоянной. Таким образом, катализатор в про-

цессе реакции не дезактивируется. Были также проведены опыты, в которых к взятой навеске гидроперекиси примешивалось 0,2 *г* продукта гидрирования — фенилизопропилового спирта. Из фиг. 2 видно, что добавление продукта реакции не влияет на скорость восстановления гидроперекиси изопропилбензола.

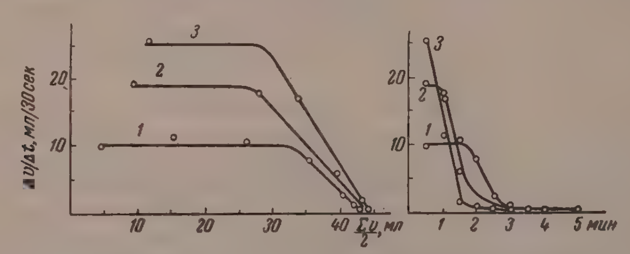


Фиг. 1. Влияние увеличения количества катализатора на скорость гидрирования гидроперекиси изопропилбензола: *1*—0,5 *г*; *2*—1,0 *г*; *3*—1,5 *г*



Фиг. 2. Влияние продуктов реакции на скорость гидрирования гидроперекиси изопропилбензола: *1* — 0,5 *г*; *2* — 1,0 *г*; *3* — 1,5 *г* (крестиками помечены опыты с добавлением продуктов реакции)

Влияние температуры на скорость гидрирования. Гидрирование гидроперекиси изопропилбензола в этиловом спирте в присутствии 1,5 *г* скелетного никелевого катализатора проводилось при температуре 5, 20 и 30°. Кинетические кривые приведены на фиг. 3. Из последних видно, что гидрирование заканчивается очень быстро — в несколько минут. С повышением температуры скорость реакции возрастает. Так как процесс протекает по нулевому порядку, то константой скорости реакции может служить скорость поглощения водорода.



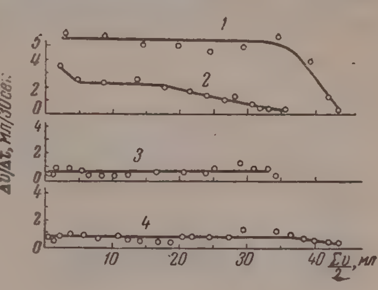
Фиг. 3. Влияние температуры на скорость гидрирования гидроперекиси изопропилбензола: *1*—5°; *2*—20°; *3* — 30°

При 5° она составляет 10 *мл*/30 *сек*, при 20°—19 *мл*/30 *сек*, а при 30°—25 *мл*/30 *сек* (фиг. 3). Вычисленная по этим данным кажущаяся энергия активации ε в интервале 5—30° равна приблизительно 5 *ккал*/*мол* (фиг. 12).

Влияние природы растворителя на скорость гидрирования. Из фиг. 4. видно, что скорость гидрирования гидроперекиси изопропилбензола в присутствии никелевого катализатора (0,5 *г*) зависит от природы растворителя. С наибольшей скоростью гидрирование протекает в этиловом спирте, в 2 раза медленнее — в гексиловом спирте и в 7 раз медленнее — в циклогексане и декалине.

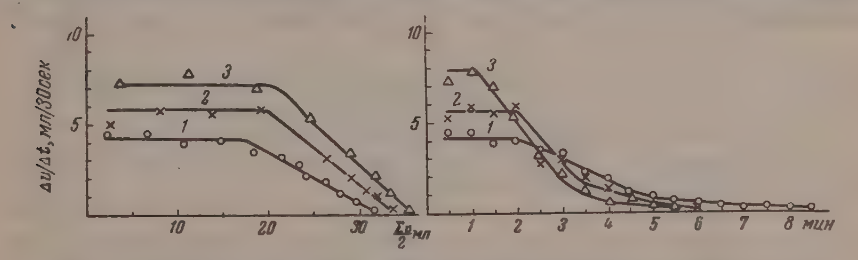
Гидрирование этилфенилизопропилперекиси. Применялась этилфенилизопропилперекись, не содержавшая примесей. Расход водорода на ее гидрирование соответствовал теоретическому. Так, при гидрировании 0,27 *г* перекиси поглотилось 33,9, 34,9 и 34,5 *мл* водорода (н. т. д.), теорет. ко-

личество 34,0 *мл*. Все опыты с этилфенилизопропилперекисью проводились с навесками в 0,27 *г* в 15 *мл* растворителя при 20° в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора. При увеличении объема растворителя от 5 до 30 *мл* начальная скорость поглощения водорода при гидрировании 0,27 *г* перекиси была равна соответственно 6,7 и 6,3 *мл*/ /30 *сек*, т. е. изменение концентрации перекиси в указанном пределе не сказывается на скорости гидрирования и на характере кинетической кривой.



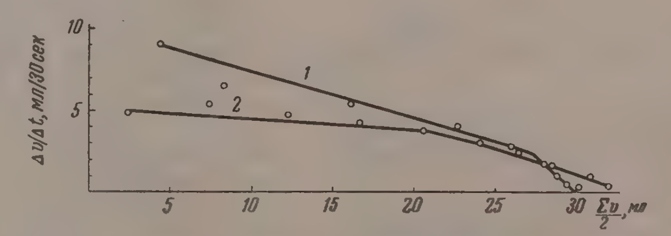
Фиг. 4. Влияние природы растворителя на скорость гидрирования гидроперекиси изопропилбензола: *1* — в этиловом спирте; *2*—в гексиловом спирте; *3*— в циклогексане; *4*— в декалине

Порядок реакции и влияние температуры на скорость гидрирования. Из фиг. 5 видно, что присоединение водорода к этилфенилизопропилперекиси, как и к гидроперекиси, протекает по нулевому порядку. С повышением температуры скорость гидрирования увеличивается, а нулевой порядок реакции сохраняется. Кажущаяся энергия активации в интервале температур 8—25° равна приблизительно 5,4 *ккал/мол*.



Фиг. 5. Влияние температуры на скорость гидрирования этилфенилизопропилперекиси: *1* — 8°; *2* — 15°; *3* — 25°

Влияние продуктов реакции на скорость процесса. В отличие от процесса гидрирования гидроперекиси при восстановлении этилфенилизопропилперекиси прибавление продуктов реакции (0,2 *г*) заметно тормозит реакцию (фиг. 6).

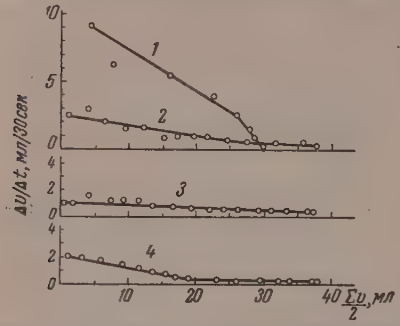


Фиг. 6. Влияние продуктов реакции на скорость гидрирования этилфенилизопропилперекиси: *1* — без добавления продуктов реакции; *2* — с добавлением продуктов реакции

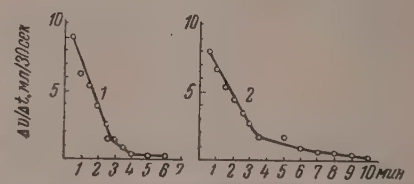
Влияние природы растворителя. Из фиг. 7 видно, что скорость гидрирования этилфенилизопропилэтилперекиси также зависит от природы растворителя. С наибольшей скоростью реакция протекает в этиловом

спирте, в циклогексане скорость реакции в 8 раз меньше, а в декалине и в гексиловом спирте скорость поглощения водорода меньше в 12 раз.

Гидрирование в тонкой пленке спирта. Как было показано в другой работе нашей лаборатории, олефины, растворенные в углеводородном растворителе, с большой скоростью гидрируются в тонкой пленке спирта, предварительно адсорбированного на поверхности катализатора. Нами был проведен аналогичный опыт. Катализатор донасыщался водородом в спиртовой среде, а гидрирование (после промывания циклогексаном) проводилось в циклогексане. Из фиг. 8 видно, что гидрирование перекиси



Фиг. 7. Влияние природы растворителя на гидрирование этилфенилизопропилперекиси: *1* — в этиловом спирте; *2* — в циклогексане; *3* — в гексиловом спирте; *4* — в декалине

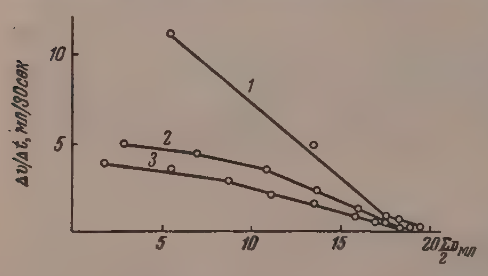


Фиг. 8. Гидрирование этилфенилизопропилперекиси в тонкой пленке спирта: *1* — в этиловом спирте; *2* — в циклогексане после донасыщения в этиловом спирте

в циклогексане на катализаторе, донасыщавшемся в спиртовой среде, протекает почти с такой же скоростью, как и в этиловом спирте.

Гидрирование гидроперекиси тетралина. Опыты проводились с навесками гидроперекиси 0,15 *г* в 15 *мл* растворителя при 20° в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора.

При гидрировании гидроперекиси тетралина в метиловом спирте последовательно на одной и той же порции скелетного никелевого катализатора скорость гидрирования каждый раз заметно снижается (фиг. 9), вероятно вследствие окисления катализатора. Наоборот, Pd-чернь (0,1 *г*) стабильна при восстановлении гидроперекиси тетралина в тех же условиях, что и с никелевым катализатором: при проведении на ней четырех последовательных опытов заметного снижения скорости гидрирования не наблюдалось.

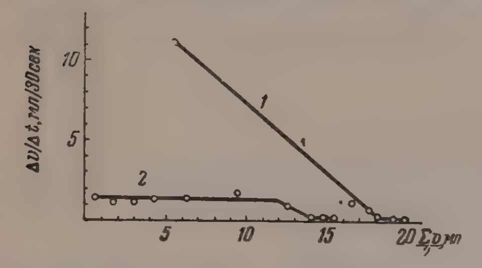


Фиг. 9. Дезактивирование катализатора в трех последовательных опытах (*1*—*3*) при гидрировании гидроперекиси тетралина

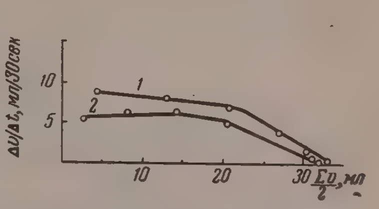
Из фиг. 10 следует, что в присутствии скелетного катализатора гидрирование гидроперекиси тетралина в метиловом спирте идет по первому, а в бензоле — по нулевому порядку, причем начальная скорость реакции в метиловом спирте приблизительно в 8 раз больше, чем в бензоле. Следует указать, что скорость реакции в этиловом спирте обычно немного меньше, чем в метиловом. На Pd-черни в обоих растворителях восстановление протекает по нулевому порядку. Влияние природы растворителя на скорость реакции в присутствии Pd-черни сказывается значительно меньше, чем при применении скелетного никелевого катализатора (фиг. 11).

Гидрирование дитретичнобутилперекиси. Применялся препарат с т. кип. 108° и n_D^{20} 1,3908; по литературным данным [9]: т. кип. 109° и n_D^{20}

1,3910. Дитретичнобутилперекись (0,37 *г*) в 15 *мл* этилового спирта в интервале температур 5—50° в присутствии скелетного никелевого катализатора (0,5 *г*) не гидрируется. Это подтверждает указания [9] на особую устойчивость этой перекиси по сравнению с другими перекисями, обнару-



Фиг. 10. Скорость гидрирования гидроперекиси тетралина на скелетном никеле в метиловом спирте *1* и в бензоле *2*

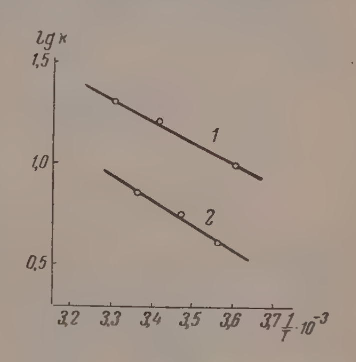


Фиг. 11. Скорость гидрирования гидроперекиси тетралина на Pd-черни: *1* — в метиловом спирте; *2* — в бензоле

живаемую в опытах по термическому разложению. Особая устойчивость таким образом проявляется и относительно реакции гидрогенизации.

Наблюдаемые константы скорости реакции сопоставлены в таблице. Из таблицы видно, что на константы скорости оказывает влияние природа и строение заместителей.

По аналогии с кинетикой реакций гидрогенизации [10] следует считать, что при гидрогенолизе наблюдаемые константы нулевого и первого порядка являются сложными величинами, куда входят и адсорбционные коэффициенты.



Фиг. 12. Энергия активации гидрирования: *1* — гидроперекиси изопропилбензола; *2* — этилфенилизопропилперекиси

Вычисленные отсюда энергии активации ε поэтому тоже представляют собой сложные величины, являясь алгебраической суммой истинных энергий активации и теплот адсорбции. Однако то, что наблюдаемые ε

Таблица

Наименование перекиси	Растворитель	Температура гидрирования в °C	Количество катализатора в *г*	Порядок реакции	Константа скорости, в *мл*/30 *сек*	Кажущаяся энергия активации, в *ккал*/*мол*
Гидроперекись изопропилбензола	Этиловый спирт	5	1,5	Нулевой	10	—
		20	1,5	»	19	5,0
		30	1,5	»	25	—
Этилфенилизопропилперекись	Этиловый спирт	8	0,5	»	4,25	—
		15	0,5	»	5,75	5,4
		25	0,5	»	7,25	—
Гидроперекись тетралина	Метиловый спирт	20	0,5	Первый	0,86*	—
	Бензол	20	0,5	Нулевой	1,3	—
Дитретичнобутилперекись	Этиловый спирт	5—50	0,5	Не гидрируется	—	—

* $(30\ сек)^{-1}$, поскольку реакция — первого порядка.

малы, ~5 *ккал/мол*, находится в согласии с результатом теоретических расчетов, т. е., что $E'' > 0$ (см. выше). Последнее означает, что истинная энергия активации должна быть исчезающе малой. Поскольку теплоты адсорбции невелики и отчасти взаимно компенсируются, то и наблюдаемая ε должна быть невелика, что соответствует опыту (фиг. 12).

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность К. И. Иванову, А. П. Мещерякову и Б. М. Меркову за предоставление препаратов перекисей.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что органические перекиси и гидроперекиси быстро гидрируются в соответствующие спирты на скелетном никелевом катализаторе, что находится в согласии с расчетами, проведенными на основании мультиплетной теории.

2. Исследовалась кинетика указанных реакций. Найдено, что природа и строение заместителей влияют на скорость восстановления, вследствие чего дитретичнобутилперекись до 50° вообще не гидрируется.

3. Исследовано действие скелетного никелевого и палладиевого катализаторов. Как на том, так и на другом перекиси гидрируются, в основном, по нулевому порядку. Кажущиеся энергии активации восстановления перекиси и гидроперекиси близки между собой и составляют соответственно 5,4 и 5 *ккал/мол*. Скорость гидрирования перекиси этилфенилизопропилбензола тормозится продуктами реакции.

4. Скорость каталитического восстановления зависит от природы растворителя. В спиртовом растворе реакция протекает с большей скоростью, чем в циклогексане, бензоле или декалине.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, L., 1954.
2. А. А. Баландин, ДАН **107**, 85 (1956).
3. А. А. Баландин, ЖОХ **16**, 793 (1946).
4. А. А. Баландин, ДАН **97**, 667 (1954).
5. H. Paget, J. Chem. Soc. **1938**, 829.
6. Ch. Dufraisse, J. Houpillart, C. r. **205**, 740 (1937).
7. Ам. пат. 2491926 (1949).
8. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949, стр. 74.
9. А. П. Мещеряков, М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 742.
10. А. А. Баландин, ЖОХ **15**, 608, 770 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Р. Г. ПЕТРОВА

ПОЛУЧЕНИЕ *d,l*-ПРОЛИНА и *d,l*-ОРНИТИНА ИЗ 1,1,1,5-ТЕТРАХЛОРПЕНТАНА

В последние годы двое из авторов опубликовали* совместно с Захаркиным, Васильевой, Петровой, Костом, Семеновым, Кост результаты исследований по химическим превращениям α,α,α,ω-тетрахлоралканов, ставших легко доступными путем теломеризации этилена и четыреххлористого углерода [2], начиная с первого члена ряда 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропана — продукта присоединения четыреххлористого углерода к этилену. Исходя из этих веществ, авторами разработаны приемы получения ω-аминокарбоновых кислот. Не менее заманчивым являлось использовать α, α, α, ω-тетрахлоралканы для синтеза α-аминокислот, в особенности природных. Для этого возможны разнообразные пути, например по схемам:

$$Cl\,(CH_2 \cdot CH_2)_n\,CCl_3, \qquad\qquad X\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CHNH_2CO_2H$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow$$

$$\nearrow\; X\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CH = CCl_2 \longrightarrow X\,(GH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CHClCO_2H$$

$$Cl\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}CH_2CH = CCl_2 \rightarrow Cl\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}CH_2CHClCO_2H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NH_2\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CHNH_2CO_2H$$

$$\downarrow$$

$$HO_2C\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}CH_2CH = CCl_2 \rightarrow HO_2C\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CHClCO_2H \rightarrow$$

$$\rightarrow HO_2C\,(CH_2 \cdot CH_2)_{n-1}\,CH_2CHNH_2CO_2H$$

Исходя из соединений $Cl\,(CH_2CH_2)_n\,CCl_3$, $Cl\,(CH_2CH_2)_{n-1}\,CH_2CH = CCl_2$ или $Cl\,(CH_2CH_2)_{n-1}\,CH_2CHClCO_2H$, по меньшей мере в некоторых случаях следует ожидать возможности их сочетания за счет ω-хлора с бензолом, фенолом, индолом, имидазолом и получения таким образом гомологов фенилаланина, оксифенилаланина, триптофана, гистидина. В настоящей статье описываются синтезы *d, l*-пролина и *d, l*-орнитина.

В литературе в качестве лучших способов получения *d, l*-пролина [3] и *d, l*-орнитина [4] рассматриваются их синтезы на основе акрилонитрила и малонового эфира. Однако несмотря на высокие выходы, достигнутые на отдельных стадиях, общий выход аминокислот остается сравнительно низким. Нам представлялось весьма интересным разработать методы получения указанных аминокислот, исходя из легко доступного 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана. При каталитическом дегидрохлорировании 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана почти с количественным выходом образуется 1, 1, 5-трихлорпентен-1 [5]. Синтез рассматриваемых аминокислот, казалось,

* Обзор этих работ см. [1]

мог бы быть осуществлен, например, следующими путями, представленными на схеме:

$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (I) → $Cl(CH_2)_3CHClCCl_3$ (VIII) ↛ H_2C—CH_2, H_2C—$CHCCl_3$, NH (пирролидиновый цикл)

$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (I) → $Cl(CH_2)_3CHClCO_2H$ (II) → H_2C—CH_2, H_2C—$CH{-}CO_2H$, NH (VI)

$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (I) → $NH_2(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (III) → (VI)

(I) → $C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (IV); (III) → (IV)

(IV) → $C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CHClCO_2H$ (V) → (VI)

(V) → $NH_2(CH_2)_3CHNH_2CO_2H$ (VII)

Путь синтеза, исходя из 1, 1, 5-трихлорпентена-1 (I) через 1,1-дихлор-5-аминопентен-1 (III), представлял интерес для решения вопроса о влиянии порядка введения аминогруппы на выход *d*, *l*-пролина, ибо он обеспечивал первоначальное введение аминогруппы в δ-положение. В случае, если циклизация за счет δ-аминогруппы окажется затрудненной, то в дальнейшем этот путь мог быть использован для получения *d*, *l*-орнитина. Синтез *d*, *l*-орнитина (VII) мы надеялись осуществить последовательными превращениями (III) — (V), включающими защиту аминогруппы.

Заслуживала внимания реакция 1, 1, 1, 2, 5-пентахлорпентана (VIII) с аммиаком. Как известно, в группировке —CHCl — CCl_3 атом хлора не обменивается под действием нуклеофильных реагентов. Было интересно выяснить, произойдет ли такое замещение под действием аммиака в условиях возможности внутримолекулярной циклизации.

Наиболее просто получить *d*, *l*-пролин из 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана, возможно через 2,5-дихлорпентановую кислоту, которая образуется с хорошим выходом при сопряженном присоединении хлора к 1, 1, 5-трихлорпентену-1 в среде концентрированной серной кислоты [6]. Годри и Берлинке [7] было описано превращение 2-бром-, 5-хлор-, 2,5-дибром-, 2,5-дихлор-, 2-хлор-5-бромпентановых кислот в *d*, *l*-пролин при действии концентрированного водного аммиака при 70° в течение 48 *ч* и при 130° в течение часа. Получена медная соль *d*, *l*-пролина с выходом соответственно 40, 25, 25, 10% от теорет.

Действие аммиака на 2,5-дихлорпентановую кислоту было подробно изучено нами с варьированием концентрации аммиака, его избытка, присутствия карбоната аммония, температуры и длительности реакции. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Обычно для отделения *d*, *l*-пролина от хлористого аммония используют соли серебра, а для очистки — его переводят в медную соль. Есть указание на получение *d*, *l*-пролина из его хлоргидрата при помощи анионита (Amberlite) или обработкой третичным амином, но в обоих случаях получены неудовлетворительные результаты [3]. Нами разделение *d*, *l*-пролина и хлористого аммония было проведено посредством катионообменных смол [8], используя для качественной реакции на *d*, *l*-пролин уксуснокислый раствор изатина. Этот метод прост и позволяет провести полное разделение *d*, *l*-пролина и хлористого аммония.

Как видно из табл. 1, выход *d*, *l*-пролина в опытах с жидким аммиаком не превышал 25% от теорет. и при проведении реакции при более высокой температуре падал (опыты № 1—3). При проведении реакции с 25%-ным раствором аммиака в спирте как при комнатной температуре, так и при нагревании до 150°, выход *d*, *l*-пролина оставался низким (табл. 1, опыты № 4, 5). Представляло интерес изучение отношения 2,5-дихлорпента-

новой кислоты к действию аммиака в присутствии карбоната аммония. Опыты были проведены с различными соотношениями реагентов при комнатной температуре и при нагревании до 40—50° с последующим разложением карбоната аммония при 80—100°. Выход d, l-пролина при этом достигал 30% от теорет. (табл. 1, опыты № 6, 7).

Таблица 1

№ опыта	Количество 2,5-дихлорпентановой кислоты в г	Концентрация аммиака	Количество: аммиака в мл	Количество: молей аммиака на мол кислоты	Время реакции в часах	Температура в °C	Выход d,l-пролина в % от теорет.	Способ выделения d,l-пролина
1	15	Жидкий	125	63	3	100	13,7	Cu — соль
2	15	»	125	63	3	70	17,3	Cu — соль
3	15	»	125	63	72	25	25,0	Cu — соль
4	15	Спиртовый 25%-ный	300	50	72	25	5	—
5	14,7	То же	300	50	2,5	140—150	9,3	Cu — соль
6*	17,1	Водный, 25%-ный	75	12	10	40—45	27,2	Cu — соль
7*	17,1	»	75	12	48	25	17,9	Продукт конденсации с изатином
8	10	»	175	43	1	130	27,0	Cu — соль
9	15	»	350	58	72	20—35	53,9	Cu — соль и свободный пролин
10	15	»	350	58	24	30—35	50,0	Cu — соль
11	12,5	»	280	58	14	30—35	49,5	Cu — соль
12**	15,0	»	280	58	24	30—35	51,3	Свободный пролин + Cu — соль
13**	15	»	280	58	24	30—35	53,7	Cu — соль

* Опыты проводились в присутствии карбоната аммония (на 1 *мол* 2,5-дихлорпентановой кислоты бралось 8 *мол* карбоната аммония).

** Опыты проводились с 2-бром-5-хлорпентановой кислотой.

Лучшие результаты были получены при проведении реакции 2,5-дихлорпентановой кислоты с водным 25%-ным аммиаком при температуре 20—35° в течение 72 *ч*, когда выход d, l-пролина составил 50—53% от теорет. (табл. 1, опыт № 9). Было показано, что уменьшение времени реакции до 14 *ч* практически не сказывается на выходе d, l-пролина (табл. 1, опыты № 10, 11).

Аммонолизом 2-бром-5-хлорпентановой кислоты, проведенным нами в условиях, оптимальных для получения d, l-пролина из 2,5-дихлорпентановой кислоты, получен d, l-пролин с выходом 51—54% от теорет. (табл. 1, опыты № 12, 13). Таким образом, в наших условиях 2-бром-5-хлорпентановая кислота не имеет преимуществ для получения d, l-пролина.

Ввиду исключительной доступности 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана и высоких выходов, получаемых при синтезе промежуточных веществ 1, 1, 5-трихлорпентена-1 и 2,5-дихлорпентановой кислоты, следует этот путь синтеза d, l-пролина считать в настоящее время наиболее простым и удобным.

При действии спиртового аммиака на этиловый эфир 2,5-дихлорпентановой кислоты при 130—140° получен после гидролиза промежуточного продукта кипячением с концентрированной соляной кислотой d, l-пролин с выходом 31% от теорет.

Нами осуществлено сопряженное присоединение хлора к 1,1-дихлор-5-аминопентену-1 в среде концентрированной серной кислоты при 0—5°. Учитывая мягкие условия проведения этой реакции, мы надеялись таким образом получить 2-хлор-5-аминопентановую кислоту или продукт ее циклизации. Исследование этой реакции показало, что в качестве основного продукта реакции происходит образование *d*, *l*-пролина, выделенного в виде медной соли с выходом 41% от теорет. Кроме того, получены с небольшим выходом 2-хлор-5-аминопентановая кислота и хлоргидрат 1,1,1,2-тетрахлор-5-аминопентана. Следует здесь подчеркнуть крайне легкую циклизацию промежуточно образующейся 2-хлор-5-аминопентановой кислоты. Это обстоятельство не позволяет использовать рассматриваемый путь для получения *d*, *l*-орнитина. Поэтому для получения *d*, *l*-орнитина мы исходили из 2-хлор-5-фталимидопентановой кислоты, полученной сопряженным присоединением хлора в серной кислоте к 1,1-дихлор-5-фталимидопентену-1. Последняя реакция протекает очень гладко с высоким выходом кислоты. Аммонолиз 2-хлор-5-фталимидопентановой кислоты, проведенный с применением 25% водного аммиака, а также в присутствии карбоната аммония, при комнатной температуре и при нагревании привел к получению смеси *d*, *l*-орнитина и *d*, *l*-пролина (табл. 2). Орнитин выделялся как монохлоргидрат и индивидуализировался в виде *d*, *l*-орнитуровой кислоты. Выход пролина в некоторых опытах определялся получением продукта конденсации с изатином. Лучший выход *d*, *l*-орнитина получен при проведении реакции в присутствии карбоната аммония и 100° и составляет 31—33% от теорет. Одновременно получен *d*, *l*-пролин с выходом 21—30% от теорет. (табл. 2, опыты № 1, 4). По-видимому, *d*, *l*-пролин образуется за счет снятия фталильной группы с 2-хлор-5-фталимидопентановой кислоты в условиях аммонолиза, так как реакционная смесь после аммонолиза дает положительную реакцию с изатином.

Таблица 2

№ опыта	Количество: 2-Хлор-5-фталимидопентановой кислоты в *г*	25%-ного аммиака в *мл*	карбоната аммония в *г*	молей аммиака на 1 *мол* кислоты	Температура в °C	Время реакции в часах	Выход в % от теорет.: монохлоргидрата *d*,*l*-орнитина	*d*,*l*-пролина
1	10	35	45	80	100	4	20	21,5
2	10	35	45	80	45—55	12	23	—
3	6	25	27	80	100	15	31,4	30,0
4	30	125	135	80	100	15	33,0	21,2
5	5	120	—	350	30	14	10,0	—
6	5	120	—	350	100	4	18,2	—

При действии аммиака на 1,1,1,2,5-пентахлорпентан в спиртовой среде гладко образуется хлоргидрат 1,1,2-трихлор-5-аминопентена-1. Это указывает на то, что хлор, расположенный в α-положении к CCl_3-группе, не способен к внутримолекулярному замещению. Аналогично протекала реакция 1,1,1,2,5-пентахлорпентана с фталимидом калия, при этом получен 1,1,2-трихлор-5-фталимидопентен-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие аммиака на 2,5-дихлорпентановую кислоту. Раствор 15 *г* 2,5-дихлорпентановой кислоты в 350 *мл* 25%-ного водного аммиака был оставлен при температуре 20—35° в течение 72 *ч*. После удаления аммиака нагреванием на водяной бане раствор был пропущен через колонку с кати-

онитом *CDB*, при этом аминокислота связывалась смолой. Катионообменная смола была отмыта дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, и пролин элюирован 5%-ным раствором аммиака. Этот процесс контролировался посредством реакции с изатином, дающим с пролином в среде уксусной кислоты синее окрашивание и осадок. Элюат был упарен и получен слегка окрашенный твердый остаток, из которого пролин был экстрагирован спиртом и осажден диоксаном; вес 6,5 *г*. После перекристаллизации из абсолютного спирта получено пролина 2,55 *г* (25,5% от теорет.) с т. пл. 202—203°. Температура плавления по литературным данным: 203° [9]; 205° [10]; 210—211° [3].

Найдено %: C 52,43; 52,42; H 7,99; 8,06; N 12,18; 12,24
$C_5H_9O_2N$. Вычислено %: C 52,17; H 7,83; N 12,12

Спиртовой фильтрат был выпарен досуха, к остатку добавлено 10 *г* карбоната меди в воде и смесь нагрета на водяной бане. При концентрировании водного раствора получено 4,1 *г* медной соли пролина (28,4% от теорет.)

Найдено %: N 8,12; 8,24; Cu 19,01; 19,12
$C_{10}H_{20}O_6N_2$ Cu. Вычислено %: N 8,52; Cu 19,38

При нагревании d, l-пролина с пикриновой кислотой в водном растворе получен пикрат пролина с т. пл. 135—136° (из воды). Литературные данные [7]: т. пл. 135—137°.

Найдено %: C 38,20; 38,13; H 3,50; 3,49; N 16,46; 16,37
$C_{11}H_{12}N_4O_9$. Вычислено %: C 38,37; H 3,48; N 16,28

Общий выход d, l-пролина составил 53,9% от теорет., считая на 2,5-дихлорпентановую кислоту.

Действие аммиака на 2-бром-5-хлорпентановую кислоту. Раствор 15 *г* 2-бром-5-хлорпентановой кислоты в 280 *мл* 25%-ного аммиака был оставлен при температуре 20—30° в течение 48 *ч*. Обработка реакционной смеси была проведена описанным выше способом. При перекристаллизации из абсолютного спирта получено 0,8 *г* пролина (10% от теорет.) с т. пл. 201—202°. При осаждении спиртового фильтрата диоксаном получено еще 4 *г* пролина с т. пл. 176—183°, который был переведен в медную соль нагреванием с карбонатом меди в воде. Вес медной соли пролина 4,7 *г* (41,3% от теорет.). Общий выход пролина 51,5% от теорет., считая на 2-бром-5-хлорпентановую кислоту.

Действие аммиака на этиловый эфир 2,5-дихлорпентановой кислоты в спирте. Смесь 30 *г* этилового эфира 2,5-дихлорпентановой кислоты и и 16,5 *г* аммиака в 90 *мл* спирта была нагрета в автоклаве в течение 3 *ч* при 130°. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтрован и промыт спиртом. Остаток, полученный после отгонки этилового спирта, был нагрет несколько часов с концентрированной соляной кислотой. Солянокислый раствор упарен в вакууме с добавлением воды для более полного удаления соляной кислоты. Из полученного масла нагреванием с уксуснокислым раствором изатина в среде уксусной кислоты получен продукт конденсации пролина с изатином [11]. Вес 15,2 *г*, что соответствует 31% от теорет., считая на этиловый эфир 2,5-дихлорпентановой кислоты.

1,1,2-Трихлор-5-аминопентен-1. 12,3 *г* 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и 24 *г* аммиака в 150 *мл* этилового спирта были нагреты при 100° в течение 3 *ч*. Реакционная масса после отгонки спирта обработана разбавленной соляной кислотой. Нерастворившийся осадок, представляющий собой хлоргидрат 1,1,2-трихлор-5-аминопентена-1, промыт несколько раз водой и высушен; вес 4,5 *г* (41,6% от теорет.)

Найдено %: C 27,20; 27,07; H 4,23; 4,27
$C_5H_9Cl_4N$. Вычислено %: C 26,66; H 4,00

Солянокислый раствор обработан раствором щелочи и экстрагирован эфиром. Остаток, полученный после отгонки растворителя, был перегнан в вакууме; т. кип. 70—71° (5 *мм*). Полученное вещество является 1,1,2-трихлор-5-аминопентеном-1; вес 3,8 *г* (40% от теорет.); n_D^{20} 1,5120; d_4^{20} 1,3180; найдено *MR* 42,92; вычислено *MR* 42,85

Найдено %: C 31,96; 31,97; H 4,41; 4,39
$C_5H_8Cl_3N$. Вычислено %: C 31,33; H 4,12

1,1,2-Трихлор-5-фталимидопентен-1. Смесь 12 *г* 1,1,1,2,5-пентахлорпентана, 23 *г* фталимида калия и 25 *мл* абсолютного этилового спирта нагреты в течение 6 *ч* при 185—190°. Осадок отфильтрован, промыт спиртом и обработан бензолом на холоду. Вещество, полученное из бензола, является 1,1,2-трихлор-5-фталимидопентеном-1; вес 10,2 *г* (61,3% от теорет.); т. пл. 87—88° (из спирта)

Найдено %: C 48,80; 48,69; H 3,11; 3,17; N 4,75; 4,69
$C_{13}H_{10}O_2Cl_3N$. Вычислено %: C 48,52; H 3,11; N 4,48

Действие хлора на 1,1-дихлор-5-аминопентен-1 в среде концентрированной серной кислоты. Через раствор 12,5 *г* 1,1-дихлор-5-аминопентена-1 в 30 *мл* концентрированной серной кислоты был пропущен хлор при перемешивании и охлаждении снегом до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционный раствор постепенно был влит в 40 *мл* воды и затем добавлен водный аммиак (25%) до нейтральной реакции. Выпавший обильный осадок отфильтрован и промыт водой, при этом большая часть растворилась. Вес нерастворившегося осадка (1) 0,75 *г*. Полученное вещество является хлоргидратом 1,1,1,2-тетрахлор-5-аминопентана. Вещество дает нингидринную реакцию в слабо щелочной среде, содержит галоид; т. пл. 195—197° с разложением (из воды)

Найдено %: C 21,58; 21,60; H 3,68; 3,77; Cl 68,17; 67,07; N 5,18; 5,16
$C_5H_{10}Cl_5N$. Вычислено %: C 22,90; H 3,81; Cl 68,00; N 5,36

Из водного фильтрата при стоянии выпало кристаллическое вещество; вес осадка (2) 0,5 *г*. Вещество дает положительную нингидринную реакцию; содержит галоид. Свойства и анализ позволяют рассматривать полученное вещество как 2-хлор-5-аминопентановую кислоту; т. пл. 138°

Найдено: %: C 39,41; 39,37; H 6,66; 6,54; Cl 23,78; 23,15
$C_5H_{12}O_2ClN$. Вычислено %: C 39,60; H 6,60; Cl 23,40

Фильтрат от осадков (1) и (2) был разбавлен водой до 800 *мл* и пропущен через колонку с катионообменной смолой КУ-2. Смола отмыта водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Аминокислота элюирована 5%-ным водным раствором аммиака. Аммиачный элюат был выпарен в вакууме досуха. Полученное вещество дает положительную реакцию с изатином на пролин. Остаток был растворен в воде и нагрет с карбонатом меди. Получено медной соли пролина после перекристаллизации из воды 5,5 *г*, что составляет 41,5% от теорет. считая на 1,1-дихлор-5-аминопентен-1

Найдено %: N 8,52; 8,66
$C_{10}H_{20}O_6N_2Cu$. Вычислено %: N 8,54

Получение 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1. а) Из 1,1-дихлор-5-аминопентена-1, 4,3 *г* 1,1-дихлор-5-аминопентена-1 и 5 *г* фталевого ангидрида были нагреты на масляной бане при температуре плавления в течение нескольких часов. Плав обработан спиртом при нагревании. После охлаждения выпали блестящие кристаллы. Вес полученного 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1 6 *г* (75% от теорет.): т. пл. 106—107°. Идентифицирован с 1,1-дихлор-5-фталимидопентеном-1, полученным из 1,1,5-трихлорпентена-1 (см. следующий опыт).

б) Из 1,1,5-трихлорпентена-1. Смесь 70 *г* фталимида калия, 65 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1 и 20 *мл* абсолютного этилового спирта была нагрета в автоклаве при 185—195° в течение 12 *ч*. Реакционная масса обработана сначала петролейным эфиром для удаления 1,1,5-трихлорпентена-1, затем бензолом на холоду. Из бензольного фильтрата после выпаривания досуха получено 80 *г* 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1 (т. пл. 102—103°), что составляет 75% от теорет., считая на 1,1,5-трихлорпентен-1; т. пл. 107° (из спирта)

Найдено %:	C 55,08; 55,07;	H 3,95; 3,95;	Cl 24,88; 25,17;	N 5,19; 5,28
$C_{13}H_{11}NCl_2O_2$. Вычислено %:	C 54,93;	H 3,87;	Cl 25,00;	N 4,93

Примерно те же результаты были получены при проведении реакции в избытке 1,1,5-трихлорпентена-1 в отсутствие спирта.

Получение 2-хлор-5-фталимидопентановой кислоты. 9 *г* 1,1-дихлор-5-фталимидопентена-1 прибавлены к 40 *мл* концентрированной серной кислоты и через реакционный раствор при сильном перемешивании и охлаждении снегом пропущен ток хлора. В начале реакции наблюдалось сильное выделение хлористого водорода, которое через 3 *ч* почти прекратилось. Раствор постепенно влит в охлажденную воду (60 *мл*) Выпавшее густое масло быстро закристаллизовалось. Осадок был измельчен и промыт многократно водой до исчезновения кислой реакции на конго. Вес сухого вещества 8,2 *г* (92% от теорет.); т. пл. 114,5—115°. После перекристаллизации из бензола полученная 2-хлор-5-фталимидопентановая кислота плавилась при 118—119°. Литературные данные [12]: т. пл. 109—112°

Найдено %:	C 55,31; 55,19;	H 4,40; 4,31;	Cl 13,17; 12,58
$C_{13}H_{12}O_4NCl$. Вычислено %:	C 55,41;	H 4,26;	Cl 12,61

Действие аммиака на 2-хлор-5-фталимидопентановую кислоту. К 30 *г* 2-хлор-5-фталимидопентановой кислоты в 125 *мл* 25%-ного водного аммиака прибавлены 135 *г* карбоната аммония в 45 *мл* воды. Реакционная смесь была нагрета при 100° в качающемся автоклаве в течение 15 *ч*. Реакционный раствор нагрет час на водяной бане и выпарен в вакууме досуха. К остатку добавлена концентрированная соляная кислота, и раствор нагревался на кипящей водяной бане в течение 12 *ч*. После разбавления водой выделившаяся фталевая кислота отфильтрована. Фильтрат после экстракции эфиром остатков фталевой кислоты выпарен в вакууме досуха и для более полного удаления соляной кислоты операция повторялась с добавлением воды. К сухому остатку прибавлен спирт, осадок хлористого аммония отфильтрован и к фильтрату добавлен концентрированный аммиак до pH 6—7. Выпавший осадок (1) монохлоргидрата *d, l*-орнитина отфильтрован и дважды нагрет со спиртом (по 150 *мл*) для удаления хлористого аммония. Вес монохлоргидрата *d, l*-орнитина 5,9 *г* (33% от теорет.)

Бензоилированием *d, l*-орнитина хлористым бензоилом в щелочной среде получена *d, l*-орнитуровая кислота с т. пл. 186—187° (из спирта). Литературные данные [13]: т. пл. 186—187°

Найдено %:	C 66,65; 66,85;	H 5,79; 5,90;	N 8,32; 8,38
$C_{19}H_{20}N_2O_4$. Вычислено %:	C 67,06;	H 5,88;	N 8,23

Спиртовый фильтрат от осадка (1) сконцентрирован в вакууме и к остатку добавлено 10 *г* изатина в уксуснокислом растворе. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение часа. Образовавшийся темно-зеленый осадок отфильтрован, промыт уксусной кислотой, несколько раз водой и затем дважды прокипячен со спиртом для удаления изатина. Вес продукта конденсации *d, l*-пролина и изатина 7,4 *г* (21, 2% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Несколькими путями, исходя из 1,1,1,5-тетрахлорпентана, получен *d*, *l*-пролин.

Установлено, что лучшим из изученных путей получения *d*, *l*-пролина является синтез его по схеме:

$$Cl(CH_2)_3CH_2CCl_3 \rightarrow Cl(CH_2)_3CH = CCl_2 \rightarrow Cl(CH_2)_3CHClCO_2H \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{(пирролидин-2-ил)}—CO_2H \text{ (кольцо с NH)}$$

2. Исходя из 1,1,5-трихлорпентена-1, получен *d*, *l*-орнитин по схеме:

$$Cl(CH_2)_3CH = CCl_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CH = CCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CHCl — CO_2H \rightarrow NH_2(CH_2)_3CHNH_2CO_2H.$$

3. Показано, что 1,1,1,2,5-пентахлорпентан под действием аммиака или фталимида калия образует соответственно 5-амино-,5-фталимидо-1,1,2-трихлорпентен-1. Замещение атома хлора в α-положении к CCl_3-группе не имеет места.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Усп. хим. **25**, 665 (1956); Quart. Rev. **10**, № 3, 330 (1956).
2. R. Joyce, W. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2529 (1948).
3. N. Albertson, J. Fillman, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2818 (1949).
4. N. Albertson, S. Archer, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2043 (1945).
5. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 988.
6. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, ДАН **103**, 1029 (1955).
7. R. Gaudry, L. Berlinquet, Can. J. Research, **27B**, 282 (1949).
8. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, ДАН **100**, 85 (1955).
9. R. Willstätter, Ettlinger, Ann. **326**, 104 (1902).
10. E. Fischer, Ber. **34**, 459 (1901).
11. W. Grassman, K. Arnim, Ann. **509**, 301 (1934).
12. R. Gaudry, L. Berlinquet, Can. J. Research, **28B**, 245 (1950).
13. D. Adamson, J. Chem. Soc. **1939**, 1564.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

К. А. АНДРИАНОВ, Н. С. ЛЕЗНОВ и А. К. ДАБАГОВА

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛЬНУЮ ГРУППУ

В литературе имеются указания [1—7] о получении полимеров из кремнеорганических соединений, содержащих двойную связь в углеводородном радикале, находящемся у атома кремния. Описанные алкенилгалогенсиланы и алкенилалкоксисиланы содержат в своем составе аллильные, металлильные и винильные группы, для которых характерна малая активность двойной связи по отношению к реакции полимеризации. Это определяет необходимость проведения процесса получения смол при высоких температурах в течение длительного времени и, следовательно, должно ограничивать применение их в технике. Замена аллильного или винильного радикала в молекуле кремнеорганического соединения на функциональную группу, содержащую активную двойную связь (например метакрильную или акрильную), дает возможность получить соединения, быстро полимеризующиеся при умеренных температурах.

В настоящем сообщении описывается способ получения и полимеризации новых кремнеорганических соединений: бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксана, метакрилатметилпентаметилдисилоксана и метакрилатметилтриэтоксисилана. Указанные соединения получались взаимодействием бис-(хлорметил) тетраметилдисилоксана, хлорметилпентаметилдисилоксана и хлорметилтриэтоксисилана с метакрилатом калия в автоклаве при 180°, в присутствии меди как катализатора и гидрохинона как ингибитора.

Реакции протекали по схемам:

$$ClCH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-CH_2Cl \xrightarrow{CH_2=C(CH_3)COOK} [CH_2=C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2]_2O. \quad (1)$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-CH_2Cl \xrightarrow{CH_2=C(CH_3)COOK} CH_2=C(CH_3)COOCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}-CH_3. \quad (2)$$

$$ClCH_2Si(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{CH_2=C(CH_3)COOK} CH_2=C(CH_3)COOCH_2Si(OC_2H_5)_3. \quad (3)$$

Полученные соединения (свойства см. в табл. 1) представляют собой бесцветные жидкости со слабым специфическим запахом, обладающие способностью быстро полимеризоваться при умеренных температурах с образованием прозрачных, твердых, стеклообразных полимеров. Процесс полимеризации бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксана и метакрилатметилпентаметилдисилоксана до стадии желирования, при 65°, в присутствии 0,1—0,5% перекиси бензоила представлен на фиг. 1 и 2.

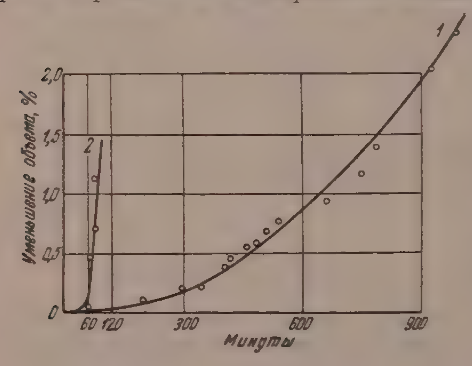
Из представленных на фиг. 1 и 2 экспериментальных данных по исследованию кинетики полимеризации кремнеорганических соединений,

содержащих метакрильную группу, связанную с атомом углерода, находящимся в α-положении к атому кремния, показано, что процесс полимеризации указанных соединений в присутствии перекисных инициаторов протекает по типу полимеризации обычных органических соединений, содержащих метакрильные группы.

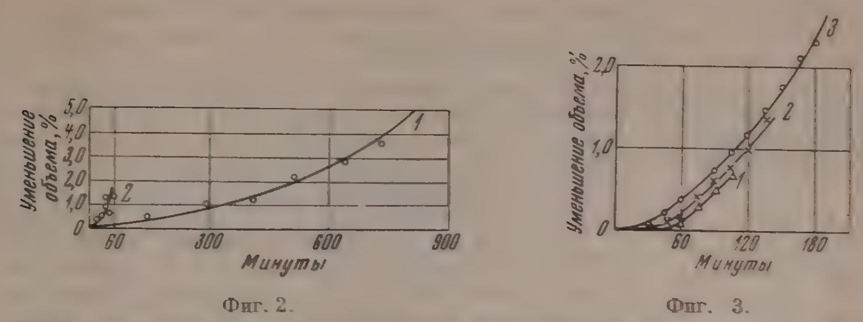
Таблица 1

Наименование соединения. Формула соединения	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
1. Бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан $(CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_2Si(CH_3)_2)_2O$	134—135 (2)	1,4450	1,0022	87,69	88,56
2. Метакрилатметилпентаметилдисилоксан $CH_2{=}C(CH_3){-}COO{-}CH_2{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}Si(CH_3)_2{-}CH_3$	73—74 (4)	1,4200	0,9100	68,31	68,74
3. Метакрилатметилтриэтоксисилан $CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_2Si(OC_2H_5)_3$	99—100 (3)	1,4220	1,0181	65,79	66,27

Полученные соединения обладали способностью не только полимеризоваться при умеренных температурах, но и сополимеризоваться с эфирами акриловой и метакриловой кислот и со стиролом. Процессы сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана (25—75 вес. %) с метиловыми и бутиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот (75—25 вес. %), а также со стиролом (75—25 вес. %) и метакрилатметилпентаметилдисилоксана (25—75 вес. %) с метилметакрилатом (75—25 вес. %) в присутствии 0,1% перекиси бензоила, при температуре 65°, представлены графически на фиг. 3—8. Из представленных экспериментальных данных следует (см. кривые *1* и *3* фиг. 3—6), что относительная скорость совместной полимеризации композиций, содержащих одинаковые количества метиловых и бутиловых эфиров акриловой и метакрило-



Фиг. 1. Зависимость скорости полимеризации бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксана от количества инициатора: 1—0,1% Bz_2O_2; 2—0,5% Bz_2O_2

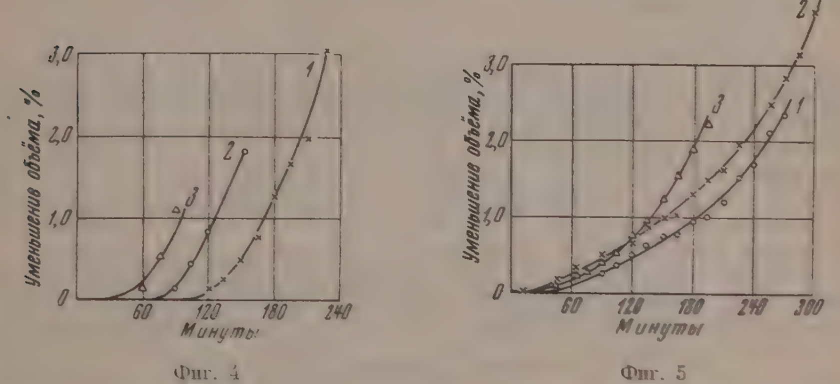


Фиг. 2.

Фиг. 3.

Фиг. 2. Завпсимость скорости полимеризации метакрилатметилпентаметилдисилоксана от количества инициатора: *1* — 0,1% Bz_2O_2; *2* — 0,5% Bz_2O_2

Фиг. 3. Скорость сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана с метилакрилатом (МА) в зависимости от состава: *1* —25% МА; *2* — 50% МА; *3* —75% МА

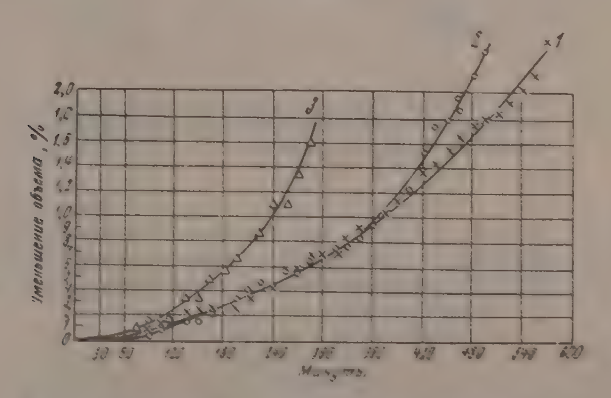


Фиг. 4

Фиг. 5

Фиг. 4. Завпсимость скорости сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана с бутилакрилатом (БА) от состава композиции: *1* — 75% БА; *2* — 50% БА; *3* — 25% БА

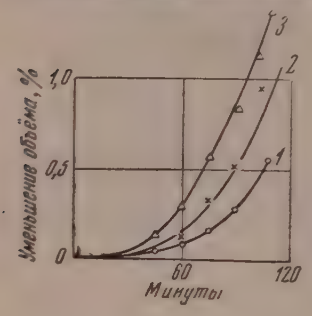
Фиг. 5. Зависимость скорости сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана с метилметакрилатом (ММА) от состава: *1* — 75% ММА; *2* — 50% ММА; *3* — 25% ММА



Фиг. 6. Зависимость скорости сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана с бутилметакрилатом (БМА) от состава: *1*— 75% БМА; *2* — 50% БМА; *3* — 25% БМА

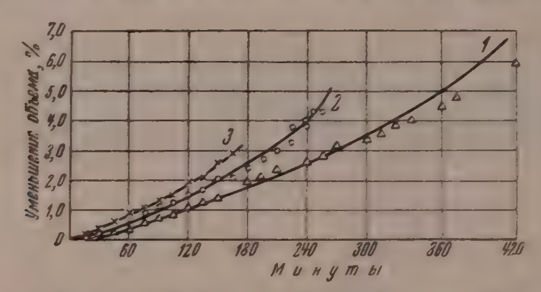
вой кислот, растет при переходе от бутиловых эфиров к метиловым, что, по-видимому, определяется различной скоростью полимеризации указанных эфиров.

При отверждении указанных композиций, содержащих метакрилатметилпентаметилдисилоксан и метилметакрилат, бис-(метакрилатметил)-тетраметилдисилоксан и метил- или бутилакрилаты, бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан и стирол, а также бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксан и 50—75 вес. % метилметакрилата или 50—25 вес. % бутилметакрилата получены прозрачные стеклообразные продукты. В результате сополимеризации 75 вес. % бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксана с 25 вес. % метилметакрилата или 25 вес. % бис-(метакрилатметил) тетраметилдисилоксана и 75 вес. % бутилметакрилата были получены неоднородные продукты (отсутствие полной прозрачности). По-видимому, сополимеризация при этих соотношениях указанных мономеров сопровождается частично раздельной полимеризацией, что и определяет своеобразный ход кривых *3* и *1* фиг. 5 и 6. Все полученные стеклообразные сополимеры обладали теплостойкостью, не превышающей теплостойкость полиметилметакрилата.



Фиг. 7. Зависимость скорости сополимеризации бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксана со стиролом от состава: *1* — 75% стирола; *2* — 50% стирола; *3* — 25% стирола

Исследования растворимости продуктов, полученных отверждением композиций, содержащих бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан, показали, что они содержат 95—98% нерастворимых сополимеров для всех приведенных примеров, как в случае акриловых эфиров, так и метакриловых, а также и для стирола. Следовательно, процесс сополимеризации практически проходит нацело для всех указанных композиций.



Фиг. 8. Зависимость скорости сополимеризации метакрилатметилпентаметилдисилоксана с метилметакрилатом (ММА) от состава: *1* — 25% ММА; *2* — 50% ММА; *3* — 75% ММА

Таким образом, при нагревании в присутствии перекисных инициаторов кремнеорганических соединений, содержащих метакрильную группу у атома углерода, находящегося в α-положении к атому кремния, с эфирами акриловой и метакриловой кислот и со стиролом, при содержании указанных соединений в реакционной смеси, в количестве 25—75 вес. %, имеет место главным образом процесс сополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

Для синтеза кремнеорганических мономеров, содержащих метакрильную группу, использовались: бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан (n_D^{20} 1,4390 и d_{20}^{20} 1,041), полученный гидролизом хлорметилдиметилхлорсилана; хлорметилпентаметилдисилоксан (n_D^{20} 1,4105 и d_{20}^{20} 0,9150), полученный согидролизом хлорметилдиметилхлорсилана и триметилхлорсилана; хлорметилтриэтоксисилан (n_D^{20} 1,4010 и d_{20}^{20} 1,085), полученный взаимодействием хлорметилтрихлорсилана со спиртом.

1. **Бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан.** Смесь из 173 *г* (0,75 *мол*) бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана, 223 *г* (1,8 *мол*) метакрилата калия, 108 *мл* (6 *мол*) воды, 10 *г* гидрохинона и 20 *г* меди в виде стружки нагревали в автоклаве при перемешивании в течение 5 *ч* при 180°. Охлажденную реакционную смесь разбавляли водой до растворения выпавшей соли. Образовавшийся продукт отделяли при помощи делительной воронки, растворяли в диэтиловом эфире, промывали водой до отрицательной реакции на ион-хлора (проба с $AgNO_3$) и сушили над прокаленным сульфатом натрия. Высушенный продукт подвергали разгонке в вакууме. При разгонке выделяли непрореагировавший бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан с т. кип 82—83° (18 *мм*) в количестве 28 *г* (0,10 *мол*) и бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан (свойства см. в табл. 1) в количестве 121 *г*. Выход с учетом возврата исходного продукта 56%

Найдено %: C 50,5; H 7,93; Si 16,73
$C_{14}H_{26}O_5Si_2$. Вычислено %: C 50,9; H 7,88; Si 16,97

2. **Метакрилатметилпентаметилдисилоксан.** Из 39,2 *г* (0,2 *мол*) хлорметилпентаметилдисилоксана, 34,5 *г* (0,28 *мол*) метакрилата калия, 15 *мл* (0,8 *мол*) воды, 2 *г* гидрохинона и 4 *г* меди нагреванием в автоклаве и перемешиванием в течение 5 *ч* при температуре 200° получали метакрилатметилпентаметилдисилоксан (свойства см. в табл. 1) по методу, описанному в пункте 1; выход 15,2%

Найдено %: C 48,4; H 8,77; Si 22,60
$C_{10}H_{22}O_2Si_2$. Вычислено %: C 48,8; H 8,94; Si 22,75

3. **Метакрилатметилтриэтоксисилан.** 42,4 *г* (0,2 *мол*) хлорметилтриэтоксисилана, 34,5 *г* (0,28 *мол*) метакрилата калия, 17 *мл* (0,3 *мол*) абсолютированного этанола, 2 *г* гидрохинона и 4 *г* меди нагревали в автоклаве, при перемешивании в течение 8 *ч* при 180°. По охлаждении реакционная смесь после отделения выпавшей соли подвергалась вакуумной разгонке. В результате разгонки получали 15 *г* метакрилатметилтриэтоксисилана (свойства см. в табл. 1) и 6 *г* непрореагировавшего хлорметилтриэтоксисилана с т. кип. 90—91° (25 *мм*). Выход составляет 34% с учетом возвращенного в реакцию исходного продукта

Найдено %:* Si 10,57; этокси-групп 53,23
$C_{11}H_{22}O_5Si$. Вычислено %: C 50,04; H 8,78; Si 10,68; этокси-групп 51,62

Изучение процесса полимеризации синтезированных мономеров и сополимеризация их с эфирами акриловой и метакриловой кислот и со стиролом в блоке

Изучение блочного процесса полимеризации синтезированных мономеров и сополимеризации их с эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также и со стиролом заключалось в определении сравнительной скорости

* Элементарным анализом определить C, H и Si не удалось, по-видимому, получается карбид кремния.

полимеризации и сополимеризации и определении выхода образующегося полимера или сополимера. Сравнительная скорость полимеризации определялась дилатометрическим методом, позволяющим по уменьшению объема, занимаемого мономером, судить о ходе полимеризации до перехода в гель всей массы эфира. Отмытые от гидрохинона мономеры, содержащие 0,1—0,5% перекиси бензоила, заливались в калиброванные с точностью до 0,01 *мл* ампулы емкостью в 5 *мл*. Ампулы запаивались и помещались в нагретый термостат с регулировкой температуры ± 0,2°. Полимеризация проводилась при температуре, равной 65 ± 0,2°. Уменьшение объема, занимаемого эфиром, регистрировалось каждые 15 *мин* до образования геля.

Таблица 2

№ по пор.	Состав исходной смеси в %		Навеска, в *г*	Экстракция этиловым эфиром		Экстракция ацетоном		Количество нерастворимого сополимера в %
	тетраметил бис-метакрилатметилдисилоксан	метилакрилат		убыль в *г*	количество мономера в %	убыль в *г*	количество полимера в %	
1	25	75	2,0140	0,0760	3,75	0,0080	0,40	95,85
2	50	50	1,1702	0,0450	3,85	0,0035	0,30	96,85
3	75	25	1,2010	0,0354	2,95	0,0072	0,60	96,45
		Бутилакрилат						
4	25	75	2,0086	0,0515	2,60	0,0140	0,70	96,70
5	50	50	1,1360	0,0250	2,27	0,0056	0,50	97,33
6	75	25	1,1768	0,0200	1,69	0,0037	0,32	98,00
		Метилметакрилат						
7	25	75	1,0888	0,0098	0,40	0,0200	1,86	97,74
8	50	50	1,3345	0,0127	0,95	0,0270	2,05	97,00
9	75	25	1,0883	0,0460	4,25	0,0102	0,93	95,92
		Бутилметакрилат						
10	25	75	1,0806	0,0057	0,48	0,0435	4,02	95,50
11	50	50	2,1513	0,0340	1,58	0,0027	1,21	97,31
12	75	25	1,9208	0,0500	2,63	0,0021	1,13	96,24
		Стирол						
13	25	75	1,8807	0,0172	2,05	0,0094	0,50	97,45
14	50	50	1,8192	0,0425	2,35	0,0150	0,82	96,83
15	75	25	1,6596	0,0530	3,20	0,0151	0,91	95,89

Для определения выхода полимеров и сополимеров ампулы прогревались в течение 50 *ч* при 65°. По окончании подогревания полимеры извлекались из ампул, размельчались, взвешивались, после чего навеска полимера (1—2 *г*) помещалась в аппарат Сокслетта и экстрагировалась диэтиловым эфиром (для определения содержания мономера) в течение 24 *ч*. По окончании экстракции высушенная до постоянного веса навеска экстрагировалась ацетоном в течение 24 *ч*, после чего высушивалась и взвешивалась. Полученный экспериментальный материал представлен в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые кремнеорганические соединения: а) бис-(метакрилатметил)тетраметилдисилоксан; б) метакрилатметилпентаметилдисилоксан и в) метакрилатметилтриэтоксисилан.

2. Установлено, что полученные соединения легко полимеризуются при температуре 65° в присутствии перекиси бензоила.

3. Установлено, что полученные соединения вступают в реакцию совместной полимеризации с эфирами акриловой и метакриловой кислот и со стиролом при температуре 65° в присутствии перекиси бензоила, с образованием твердых прозрачных материалов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Яковлев, ЖОХ 19, 1969 (1949).
2. А. Д. Петров и Л. И. Щуковская, Изв. АН СССР, ОХН 3, 564 (1952).
3. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и В. И. Бойков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 504.
4. А. Д. Петров, С. Садыхзаде и Ю. Г. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 722.
5. I. Swiss, C. Cyde, C. A. 46, 7362 (1952).
6. I. Swiss, и др. C. A. 46, 7820 (1952).
7. E. Kropa, C. A. 43, 5990 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Н. А. СЕМЕНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНА И 1,1,1,3-ТЕТРАХЛОРПРОПАНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Как было нами показано в предыдущей статье [1], при взаимодействии 1,1,1-трихлорпропена или 1,1,3-трихлорпропена-1 с хлорбензолом, бромбензолом и анизолом в присутствии хлористого алюминия происходит гладкое замещение водорода в бензольном кольце на группировку — $CH_2CH = CCl_2$ преимущественно в пара-положение по схеме:

$$XC_6H_5 + \left\{\begin{matrix} CH_2 = CH - CCl_3; \\ CH_2Cl - CH = CCl_2 \end{matrix}\right. \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}XC_6H_4CH_2CH = CCl_2 + HCl,$$

где

$$X = Cl,\ Br,\ CH_3O.$$

С фенолом при нагревании, с хлористым алюминием и без него, получается смесь орто-и пара-замещенных, а с фенолятом в водно-щелочной среде, кроме алкилирования фенола по углероду в орто-и пара-положения, одновременно имеет место алкилирование также и по кислороду с образованием смеси трех веществ:

$$C_6H_5OH + \left\{\begin{matrix} CH_2 = CH = CCl_3 \\ CH_2Cl - CH = CCl_2 \end{matrix}\right. \xrightarrow{NaOH} \left\{\begin{matrix} p\text{-}HOC_6H_4CH_2CH = CCl_2 \\ o\text{-}HOC_6H_4CH_2CH = CCl_2 \\ C_6H_5OCH_2CH = CCl_2. \end{matrix}\right.$$

В настоящей работе мы изучили взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с анилином, метиланилином и диметиланилином. без применения катализаторов, а также реакцию между первыми двумя ароматическими аминами и 1,1,1,3-тетрахлорпропаном. По аналогии с фенолом [1] и диэтиламином [2] в реакции анилина или метиланилина с 1,1,1-трихлорпропеном, казалось, можно было ожидать как алкилирования по N, так и алкилирования по C. На самом деле в изученных условиях были получены только продукты N-алкилирования. Так, в реакции 1,1,1-трихлорпропена с анилином с хорошим выходом получен 3-(фениламино)-1, 1-дихлорпропен-1, строение которого доказано превращением его в хлоргидрат этилового эфира N-фенил-β-аланина и определением температуры плавления смешанной пробы с образцом хлоргидрата, синтезированным взаимодействием анилина с этиловым эфиром β-хлорпропионовой кислоты. С небольшим выходом получен также продукт, содержащий две дихлораллильные группы на одну молекулу анилина и, по-видимому, имеющий строение третичного амина $C_6H_5N(CH_2CH{=}CCl_2)_2$. Такое строение согласуется с тем, что данный продукт не ацилируется и, кроме того, может быть получен с высоким выходом нагреванием вышеуказанного 3-фениламино-1,1-дихлорпропена-1 с избытком 1,1,1-трихлорпропена или 1,1,3-трихлорпропена-1 по реакции, аналогичной взаимодействию этих же трихлорпропенов с метиланилином. Из метиланилина и диметиланилина получено одно и то же соединение строения $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH = CCl_2$.

Это строение единственно возможно, так как в случае алкилирования ароматического кольца были бы получены два разных вещества. В случае

диметиланилина реакция сопровождалась отщеплением хлористого метила от, по-видимому, промежуточно образующегося аммониевого соединения $[C_6H_5N(CH_3)_2CH_2CH = CCl_2]Cl$.

1,1,3-Трихлорпропен-1 ($CH_2Cl — CH = CCl_2$) реагирует с ароматическими аминами во всех изученных случаях точно так же, как и 1,1,1-трихлорпропен. Уже несколько раз отмечалось, что в 1,1,1,3-тетрахлорпропане, в отличие от высших α, α,α, ω-тетрахлоралканов, не удается заменить одиночный хлор на другие атомы или группы под действием нуклеофильных реагентов [3, 4]. При реакции 1,1,1,3-тетрахлорпропана с анилином и метиланилином нам удалось получить с небольшим выходом и идентифицировать в виде хлоргидратов два соединения следующего строения: $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3$ и $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH_2CCl_3$. Строение первого из них доказано следующими превращениями:

$$C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3 \rightarrow C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH_2CCl_3 \rightarrow C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH = CCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH_2COOH$$

и определением температуры плавления пробы смешения конечного продукта с заведомым образцом N-ацетил-N-фенил β-аланина. Строение второго продукта доказано превращением его под действием алкоголята натрия в $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH = CCl_2$ с последующим переводом в хлоргидрат и определением температуры плавления пробы смешения с заведомым образцом того же хлоргидрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с анилином. Смесь 75 *г* $CCl_3—CH{=}CH_2$ и 325 *г* свежеперегнанного анилина кипятилась в течение часа, затем обработана насыщенным раствором соды, охлаждена и экстрагирована эфиром. Эфирные вытяжки сушились над прокаленным сульфатом натрия. После отгонки растворителя и избытка анилина (в вакууме) остаток фракционировался. Получена фракция I с т. кип. 122—123° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5873; d_4^{20} 1,2522; выход 81 *г* (77% от теорет.). Вещество представляет собой бесцветную жидкость с запахом анилина и, как будет показано далее, имеет строение 3-(фениламино)-1,1-дихлорпропена-1 $C_6H_5NHCH_2CH{=}CCl_2$

Найдено %: C 53,74; 53,72; H 4,52; 4,57
$C_9H_9Cl_2N$. Вычислено %: C 53,49; H 4,49

Хлоргидрат (из концентрированной соляной кислоты или из спирта с эфиром) имеет т. пл. 144—145°

Найдено %: C 45,32; 45,10; H 4,24; 4,25
$C_9H_{10}Cl_3N$. Вычислено %: C 45,31; H 4,23

Фракция II с т. кип. 156—157° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,5945; d_4^{20} 1,3516; выход 5 *г* (5%).

Найдено %: C 46,61; 46,63; H 3,62; 3,67
$C_{12}H_{11}Cl_4N$. Вычислено %: C 46,34; H 3,57

По химическому поведению вещество фракции II, по-видимому, представляет собой третичное основание строения $C_6H_5N(CH_2CH{=}CCl_2)_2$, хлоргидрат которого имеет т. пл. 139—140° (из бензола). Это же основание с выходом 65% от теорет. было получено нагреванием 3-(фениламино)-1,1-дихлорпропена-1 с избытком 1,1,3-трихлорпропена-1. Идентичность обоих хлоргидратов доказана определением температуры плавления пробы смешения.

Найдено %: Cl 51,07; 51,15
$C_{12}H_{12}Cl_5N$. Вычислено %: Cl 51,02

Этиловый эфир N-фенил-β-аланина. Смесь 30,3 *г* $C_6H_5NHCH_2CH{=}CCl_2$, полученного, как описано в предыдущем опыте, и 120 *г* 94%-ной H_2SO_4 нагревалась при перемешивании в течение часа при 120—145°. После выделения ~ 95% рассчитанного количества хлористого водорода к горячей реакционной массе постепенно добавлено 60 *мл* этилового спирта, после чего раствор нагревался еще 20 *мин* при 80—90°. По охлаждении реакционная масса осторожно вылита в концентрированный водный раствор соды и экстрагирована эфиром или хлороформом. Растворитель отогнан, а остаток перегнан в вакууме; температура кипения полученного этилового эфира N-фенил-β-аланина 146—147° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5313; d_{20}^{20} 1,0679; выход 23 *г* (80%); температура плавления хлоргидрата 98—99° (из этанола эфиром).

Литературные данные: т. кип. 185—186° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5315; d_{20}^{20} 1,0709; температура плавления хлоргидрата 98—99° [5]. Полученный хлоргидрат не дает депрессии температуры плавления с хлоргидратом этилового эфира N-фенил-β-аланина, синтезированным непосредственно из анилина и этилового эфира β-хлорпропионовой кислоты.

Получение N-ацетил-N-фенил-β-аланина. а) Раствор 15 *г* $C_6H_5NHCH_2$-$CH{=}CCl_2$ в 30 *г* уксусного ангидрида кипятился в течение часа. После отгонки избытка уксусного ангидрида остаток перегнан в вакууме. Полученный ацилированный продукт строения $C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH = CCl_2$ представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с т. кип. 138—139° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,2399

Найдено %: C 54,57; 54,40; H 4,78; 4,65
$C_{11}H_{11}OCl_2N$. Вычислено %: C 54,12; H 4,55

Этот же продукт получается с количественным выходом при действии уксусного ангидрида на хлоргидрат основания.

б) 15,8 *г* $C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH = CCl_2$ и 50 *г* 94%-ной H_2SO_4 нагревались при энергичном перемешивании час при 100°, затем еще полчаса при 110°. После выделения почти рассчитанного количества хлористого водорода реакционная смесь выливалась на лед и, если кристаллы не выпадали сразу, экстрагировалась хлороформом. Хлороформ отгонялся, а остаток перекристаллизовывался из горячей воды в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 110—111°; выход 12,1 *г* (90%)

Найдено %: C 63,84; 63,97; H 6,32; 6,31; N 6,52; 6,89
$C_{11}H_{13}O_3N$. Вычислено %: C 63,75; H 6,32; N 6,76

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с метиланилином. 29 *г* 1,1,1-трихлорпропена и 107 *г* метиланилина кипятились с обратным холодильником в течение часа. В горячую смесь добавлен насыщенный водный раствор соды до прекращения выделения пузырьков газа, затем смесь охлаждена и экстрагирована хлороформом. После отгонки растворителя и избытка метиланилина (в вакууме) остаток перегнан. Температура кипения $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH = CCl_2$ 120° (5 *мм*); 135° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5800; d_4^{20} 1,2142; выход 35 *г* (76%)

Найдено %: C 55,49; 55,70; H 5,22; 5,21; Cl 32,76; 32,93
$C_{10}H_{11}Cl_2N$. Вычислено %: C 55,56; H 5,13; Cl 32,81

Хлоргидрат, полученный насыщением хлористым водородом раствора основания в эфире, имеет после перекристаллизации из сухого толуола т. пл. 126°

Найдено %: C 47,26; 47,05; H 4,75; 4,70
$C_{10}H_{12}Cl_3N$. Вычислено %: C 47,55; H 4,79

Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с диметиланилином. Смесь 58 *г* (0,4 *мол*) $CCl_3CH = CH_2$ и 240 *г* диметиланилина кипятилась с обратным

холодильником 4 *ч*. Вес реакционной массы уменьшился на 20 *г*, что почти эквивалентно потере 0,4 *мол* хлористого метила. После отгонки избытка диметиланилина остаток перегнан в вакууме в токе азота. Получено 73 *г* (85%) бесцветного вещества с т. кип. 119—120° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5800; d_4^{20} 1,2144, идентичного с веществом, полученным в реакции с метиланилином [т. кип. 120° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5800; d_4^{20} 1,2142]. Насыщением хлористым водородом эфирного раствора этого основания получен хлоргидрат, который после перекристаллизации из сухого толуола имел т. пл. 126° и не давал депрессии температуры плавления пробы смешения с хлоргидратом, описанным в предыдущем опыте. Это же основание со столь же высоким выходом легко получается из метил- или диметиланилина и 1,1,3-трихлорпропена-1.

Взаимодействие 1,1,1,3-тетрахлорпропана с анилином. а) Смесь 112 *г* $CCl_3CH_2CH_2Cl$ и 281 *г* свежеперегнанного анилина кипятилась с обратным холодильником в течение 2 *ч*. Раствор охлажден, отфильтрован от кристаллов солянокислого анилина и с водяным паром отогнан не вступивший в реакцию тетрахлорпропан. Из органического слоя, после отделения его от воды, при пониженном давлении, возможно полнее отогнан анилин, а остаток, будучи трижды промыт горячей водой для удаления следов хлоргидрата, был перегнан в вакууме под азотом. Выделена фракция с т. кип. 127—128° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5765; d_4^{20} 1,3182; выход 20 *г*. Вещество представляет собой чуть желтоватую жидкость, бурно разлагающуюся при попытке перегнать ее с Zn-пылью; при обработке этилатом натрия при нагревании выпадает NaCl и образуется $C_6H_5NHCH_2CH{=}CCl_2$, полностью идентичный с тем, который образуется при взаимодействии 1,1,3-трихлорпропена-1 или 1,1,1-трихлорпропена с анилином.

Ввиду небольшой разницы в температуре кипения веществ C_6H_5NH-$CH_2{=}CCl_2$ и $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3$ и неустойчивости последнего к нагреванию, выделить из их смеси основание $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3$ в чистом виде довольно трудно, поэтому оно было идентифицировано в виде хлоргидрата. Хлоргидрат получен насыщением эфирного раствора основания хлористым водородом. После выпаривания эфира и обработки остатка горячим бензолом, в котором довольно хорошо растворим хлоргидрат $C_6H_5NHCH_2CH = CCl_2 \cdot HCl$, хлоргидрат $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3 \cdot HCl$ перекристаллизован из этилового спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 170—171°

Найдено %: C 39,28; 39,47; H 4,15; 4,16
$C_9H_{11}Cl_4N$. Вычислено %: C 39,30; H 4,03

б) Ацилирование. 8,62 *г* хлоргидрата $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3 \cdot HCl$ были растворены в 30—35 *мл* уксусного ангидрида, затем из смеси в вакууме при 80—90° отогнан уксусный ангидрид, а остаток перегнан. С почти количественным выходом получено бесцветное вязкое вещество с т. кип. 154° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5460; d_4^{20} 1,3054. После непродолжительного стояния вещество закристаллизовалось: т. пл. 47° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 46,97; 46,80; H 4,10; 4,11
$C_{11}H_{12}OCl_3N$. Вычислено %: C 47,08; H 4,31

в) Дегидрохлорирование и гидролиз. 6,5 *г* ацилированного продукта обработаны эквимолекулярным количеством этилата натрия в 15 *мл* этилового спирта, затем смесь нагрета, отфильтрована от выпавшего хлористого натрия и разбавлена водой; выделившееся масло извлечено эфиром, эфир отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получено 5 *г* бесцветного вещества, идентичного по константам ацетильному производному 3-фениламино-1,1-дихлорпропена-1, синтезированного из анилина и 1,1,1-трихлорпропена. При гидролизе этого вещества пятикратным по весу количеством концентрированной серной кислоты при 100—120°

получены бесцветные кристаллы с т. пл. 110—110,5° (из горячей воды). Смешанная проба с образцом N-ацетил-N-фенил-β-аланина, полученным ранее, депрессии температуры плавления не дает.

Взаимодействие 1,1,1,3-тетрахлорпропана с метиланилином. Опыт с 36 *г* тетрахлорпропана и 44 *г* метиланилина проведен, как описано для тетрахлорпропана и анилина. При разгонке полученного продукта в вакууме выделена фракция с т. кип. 125—135° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5720; d_4^{20} 1,2393. Многократной перекристаллизацией (из бензола) хлоргидрата, полученного из этого основания, выделено вещество с т. пл. 178—179° (с разложением)

Найдено %: C 41,90; 42,00; H 4,51; 4,53
$C_{10}H_{13}Cl_4N$. Вычислено %: C 41,55; H 4,53

При обработке этого хлоргидрата этилатом натрия получено основание, хлоргидрат которого имеет т. пл. 126° и не дает депрессии температуры плавления с хлоргидратом, полученным из метиланилина и 1,1,1-трихлорпропена.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции 1,1,1-трихлорпропена и 1,1,3-трихлорпропена-1 с анилином, метиланилином и диметиланилином и показано, что эти трихлорпропены при взаимодействии с анилином дают продукт строения $C_6H_5NHCH_2CH = CCl_2$, а с метил- и диметиланилином — один и тот же продукт $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH = CCl_2$.

2. На примере действия 1, 1,1, 3-тетрахлорпропана на анилин и метиланилин и получения хлоргидратов строения $C_6H_5NHCH_2CH_2CCl_3 \cdot HCl$ и $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH_2CCl_3 \cdot HCl$ показана возможность нуклеофильного замещения одиночного хлора в 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропане. Эти реакции, в отличие от действия нуклеофильных реагентов на высшие α, α, α, ω-тетрахлоралканы, дают небольшие выходы продуктов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 993.
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кости Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 258.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 96, 87 (1954).
4. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 253.
5. J. R. Thayer, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc. 49, 2864 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 18. СИНТЕЗ ТРАНС-СИН-ЦИС-ДЕКАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В результате подробного изучения стереохимии диенового синтеза 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом и стереоспецифичных превращений образующихся при этом изомерных аддуктов нами были получены шесть (из восьми теоретически возможных) геометрических изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты [1], конфигурация которых была ранее строго доказана. Остальные два изомера этой кислоты, имеющие конфигурацию транс-син-цис (I) и транс-син-транс (II), этими методами не могли быть получены; их не удалось получить также и путем конденсации 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом вследствие того, что эта реакция протекает против правила «максимального накопления ненасыщенности» [2] и приводит к образованию аддуктов с анти-конфигурацией.

(I) (II)

Однако рассмотрение молекулярных моделей показывало, что транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (I) должна быть вполне устойчивой, и ее синтез был очень важен для подтверждения всех установленных ранее пространственных закономерностей. Как видно из конфигурации этой кислоты, для ее получения необходимо было найти такой путь, который приводил бы к транс-сочленению циклов при одновременном сохранении цис-расположения водородов при C_1, C_2 и C_9. Такой синтез нам удалось осуществить при изучении реакции окисления полученного ранее ангидрида син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (III) [3] при помощи перуксусной кислоты.

Оказалось, что син-цис-ангидрид (III) при реакции с перуксусной кислотой в хлороформе с хорошим выходом дает смесь примерно равных количеств соответствующей окиси (IV) и син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V), причем последняя легко образуется также и при омылении окиси (IV) при помощи 5%-ной серной кислоты. Строение син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) было доказано тем, что при действии диазометана она дает син-цис-4-окси-γ-лактоэфир (VI), имеющий в инфракрасном спектре карбонильную полосу поглощения при 5,6 μ, характерную для γ-лактонного цикла. Наличие вторичной гидроксильной группы было подтверждено получением соответствующего ацетата (VII) при кипячении оксиэфира (VI) с хлористым ацетилом. Конфигурация 4-окси-γ-лактокислоты (V) по углеродным атомам C_1, C_2, C_9 и C_{10} с очевидностью следует из син-

цис-конфигурации исходного ангидрида (III) и цис-реакции лактонизации ангидрида (IV) с участием аксиального карбоксила при C_1 и окисного цикла. Однако конфигурация гидроксильной группы при C_4 еще не является доказанной.

(III) — CH_3COOOH 1 : 1 → (IV) т. пл. 162°; (IV) — 5% H_2SO_4 → (V) т. пл. 225°; (V) — CH_2N_2 → (VI) т. пл. 114°; (VI) — CH_3COCl → (VII) т. пл. 108°; (V) — CrO_3 → (VIII) т. пл. 253°; (VI) — CrO_3 → (IX) т. пл. 115°; (VIII) — CH_2N_2 → (IX)

При окислении син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) хромовым ангидридом в уксусной кислоте с хорошим выходом получается син-цис-4-кето-γ-лактокислота (VIII), которая с диазометаном дает отвечающий ей кетолактоэфир (IX), образующийся также и при окислении син-цис-4-окси-γ-лактоэфира (VI). Таким путем, вне зависимости от конфигурации окисного кольца и гидроксильной группы при C_4 в промежуточных продуктах (IV)—(V), были получены 4-кето-γ-лактокислота (VIII) и ее эфир (IX) с цис-расположением водородов при C_1, C_2 и C_9, которые могут служить в качестве исходных соединений для намеченного синтеза транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (I).

Для получения последней мы воспользовались восстановлением кетолактонов (VIII) и (IX) по Клемменсену, так как при этом можно было ожидать, что наряду с удалением кето-группы будет происходить гидрогенолиз γ-лактонного кольца с сохранением исходной конфигурации. Подобное восстановление лактонного кольца наблюдалось недавно при каталитическом гидрировании некоторых простейших кетолактонов [4], но совершенно не изучено в ряду полициклических соединений. Оказалось, что при кипячении син-цис-4-кето-γ-лактокислоты (VIII) с амальгамированным цинком в смеси концентрированной соляной кислоты и метанола происходит восстановление кето-группы, этерификация карбоксильной группы при C_2 и гидрогенолиз γ-лактонного кольца, в результате чего с хорошим выходом получается транс-син-цис-полуэфир (X). Строение последнего было однозначно доказано тем, что он образуется также и при аналогичном восстановлении син-цис-4-кето-γ-лактоэфира (IX). Такой гидрогенолиз γ-лактонного кольца легко происходит только в случае кетолактонов, и описанные ранее лактоны декалин-1,2-дикарбоновой кислоты [5], не содержащие кетогруппы, а также описанная выше

4-окси-γ-лактокислота (V) к подобному гидрогенолизу оказались не способными.

Конфигурация полуэфира (X) следует из син-цис-конфигурации исходной 4-кето-γ-лактокислоты (VIII) и цис-реакции гидрогенолиза γ-лактонного кольца. Это последнее обстоятельство не вызывает сомнений, так как вальденовское обращение при C_{10} в данном случае невозможно без превращения системы транс-декалина в систему цис-декалина, что еще никогда не наблюдалось в действительности. В соответствии с его строением и конфигурацией полученный полуэфир (X) не должен подвергаться изомеризации по экваториальной (устойчивой) карбометоксильной группе при C_2, и поэтому должен давать при омылении ожидаемую транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (I), отличную от описанных ранее шести других изомеров, что и было подтверждено экспериментально.

Оказалось, что полуэфир (X), как при омылении щелочью, так и при кипячении с метилатом натрия, дает одну и ту же транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (I), отличную от описанных ранее стереоизомеров и образующую соответствующие транс-син-цис-ангидрид (XI) и диэфир (XII). Последний легко омыляется 1 *мол* водно-спиртовой щелочи по менее экранированной карбометоксильной группе при C_2 с образованием транс-син-цис-полуэфира (XIII) с этерифицированным карбоксилом при C_1, тогда как кипячение транс-син-цис-ангидрида (XI) с метанолом дает описанный выше изомерный полуэфир (X).

Окончательно транс-син-цис-конфигурация кислоты (I) и ее принадлежность к ряду транс-декалина была подтверждена при изучении превращений, отвечающих ей ангидрида (XI) и полуэфира (XIII). Оказалось, что транс-син-цис-ангидрид (XI), в соответствии с установленными ранее закономерностями, с хорошим выходом изомеризуется при нагревании до 250° в более устойчивый транс-анти-цис-ангидрид (XIV), идентичный с полученным ранее [3]. Аналогичным образом транс-син-цис-полуэфир (XIII) в результате изомеризации по аксиальной карбометоксильной

группе при C_1 дал описанную ранее транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XV) [1]. Нетрудно видеть, что подобные превращения возможны только в том единственном случае, если кислота (I) имеет транс-син-цис-конфигурацию, что и следует из метода ее получения.

Все описанные выше превращения транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (I) полностью соответствуют молекулярным моделям.

Как видно из моделей, изомеризация транс-син-цис-кислоты (I) вследствие жесткой транс-декалиновой системы может происходить только по аксиальному (неустойчивому) карбоксилу при C_1, в результате чего из полуэфира (XIII) легко получается транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (XV) с двумя устойчивыми экваториальными карбоксилами. Так как подобные изомеризации протекают по этерифицированным карбоксилам, то изомерный полуэфир (X) с экваториальной карбометоксильной группой при C_2 не должен быть способен к изомеризации с метилатом натрия, что и имеет место в действительности. Термическая изомеризация транс-син-цис-кислоты (I), аналогично всем описанным ранее случаям, приводит к более устойчивой системе транс-анти-цис-ангидрида (XIV), в котором имеется наиболее энергетически выгодное диэкваториальное расположение углерод-углеродных связей при C_1 и C_9, экваториально-аксиальное расположение этих связей при C_2 и C_9 и цис-конфигурация пятичленного ангидридного цикла.

Таким образом, в настоящее время получено семь (из восьми теоретически возможных) геометрических изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты, конфигурация которых доказана их стереоспецифическими превращениями и независимым синтезом. Четыре из этих изомеров относятся к ряду цис-декалина, а три других имеют транс-сочленение циклов. Однако восьмого изомера, предсказанного теорией и имеющего транс-син-транс-конфигурацию (II), получить не удалось. Как видно из рассмотрения молекулярных моделей, эта восьмая изомерная транс-син-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (II) должна быть мало устойчива, так как в виде свободной кислоты она может существовать только при диаксиальном расположении карбоксильных групп, а в виде ангидрида (IIa) будет иметь энергетически невыгодную «ваннообразную» структуру кольца В.

Тот факт, что в результате всей проделанной работы мы не получили именно этой неустойчивой транс-син-транс-кислоты (II), подтверждает

правильность конфигурации всех остальных семи изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты и те пространственные закономерности, на основании которых эти конфигурации были доказаны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Окисление ангидрида син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (III)

К раствору 7 *г* син-цис-ангидрида (III) [3] в 25 *мл* сухого хлороформа медленно прибавляли при температуре 20—25° и размешивании 3 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли при комнатной температуре в течение 4 *ч*. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывали, промывали эфиром, при этом получено 1,5 *г* окиси (IV) с т. пл. 161—162°. Маточный раствор упаривали, жидкий остаток обрабатывали эфиром, образовавшийся осадок отфильтровывали и тщательно промывали эфиром. Таким образом получено еще 2,7 *г* этой же окиси с т. пл. 161—162°. Кристаллизация из бензола не меняет температуры плавления

Найдено %: C 64,73; 64,83; H 6,29; 6,33
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,85; H 6,30

Эфирный маточный раствор упаривали, жидкий остаток растворяли при слабом нагревании в 30 *мл* 5%-ного раствора едкого натра и подкисляли серной кислотой. При стоянии в течение ночи выделилось 2,3 *г* син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) с т. пл. 215—217°, которая после кристаллизации из ацетона имеет постоянную т. пл. 224—225°

Найдено %: C 60,29; 60,10; H 6,88; 6,78
$C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 60,00; H 6,71

Син-цис-4-окси-γ-лактокислота (V)

0,5 *г* окиси (IV) растворяли при слабом нагревании в 4 *мл* 5%-ного раствора едкого натра, прибавляли 3 *мл* 10%-ного раствора серной кислоты и кипятили 3 *ч*. После охлаждения выпало масло, которое затвердевало при стоянии в течение ночи. Кристаллизацией из смеси ацетона с бензолом выделено 0,2 *г* син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) с т. пл. 220—222°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

Син-цис-4-окси-γ-лактоэфир (VI)

Суспензию 0,7 *г* син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана. После отгонки эфира и кристаллизации остатка из бензола получено 0,55 *г* чистого син-цис-4-окси-γ-лактоэфира (VI) с постоянной т. пл. 113—114°

Найдено %: C 61,50; 61,68; H 7,03; 7,21
$C_{13}H_{18}O_5$. Вычислено %: C 61,40; H 7,13

Для этого эфира был снят инфракрасный спектр в растворе четыреххлористого углерода, который имел карбонильные полосы поглощения, характерные для карбометоксильной группы (1735 *см*$^{-1}$) и γ-лактонного кольца (1783 *см*$^{-1}$).

Син-цис-4-ацетокси-γ-лактоэфир (VII)

Смесь 0,9 *г* син-цис-4-окси-γ-лактоэфира (VI) и 10 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение часа и летучие продукты отгоняли в вакууме. Жидкий остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром и после его кристаллизации из эфира получено 0,75 *г* чистого син-цис-4-ацетокси-γ-лактоэфира (VII) с т. пл. 107—108°

Найдено %: C 60,82; 60,97; H 6,75; 6,78
$C_{15}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 60,79; H 6,80

* Все температуры плавления исправлены.

Син-цис-4-кето-γ-лактокислота (VIII)

К раствору 9,7 *г* син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) в 300 *мл* уксусной кислоты прибавляли в течение 6 *ч* при перемешивании и температуре 50° раствор 3,7 *г* хромового ангидрида в 200 *мл* уксусной кислоты и 5 *мл* воды. Продукт окисления оставляли на ночь при комнатной температуре, после чего избыток хромового ангидрида удаляли прибавлением метанола и раствор упаривали в вакууме до небольшого объема. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством уксусной кислоты, а затем эфира. Получено 7,1 *г* син-цис-4-кето-γ-лактокислоты (VIII) с т. пл. 248—250°. После кристаллизации из 80%-ного водного ацетона чистая кетолактокислота (VIII) получается в виде тонких блестящих игл с т. пл. 252—253° (с разложением)

Найдено %: C 60,42; 60,39; H 5,95; 5,86
$C_{12}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 60,49; H 5,92

По титрованию щелочью полученная син-цис-4-кето-γ-лактокислота (VIII) содержит одну свободную карбоксильную группу.

Син-цис-4-кето-γ-лактоэфир (IX)

а) 1,8 *г* син-цис-4-окси-γ-лактоэфира (VI) в уксусной кислоте окисляли по-предыдущему 0,6 *г* хромового ангидрида, избыток которого удаляли прибавлением метанола и раствор упаривали в вакууме досуха. Твердый остаток экстрагировали 100 *мл* кипящего бензола, экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, высушивали над сульфатом натрия и бензол отгоняли. Кристаллический продукт окисления промывали на фильтре небольшим количеством эфира. Получено 1,35 *г* син-цис-4-кето-γ-лактоэфира (IX) с т. пл. 112—114°, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 3) плавится при 114—115° и дает сильную депрессию с исходным окси-эфиром (VI)

Найдено %: C 62,00; 61,94; H 6,41; 6,47
$C_{13}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 61,89; H 6,39

б) Суспензию 1 *г* син-цис-4-кето-γ-лактокислоты (VIII) в эфире обрабатывали диазометаном, эфир отгоняли, кристаллический продукт реакции промывали на фильтре эфиром и кристаллизовали из смеси бензола с эфиром. Получено 0,85 *г* син-цис-4-кето-γ-лактоэфира (IX) с т. пл. 113—115°, не дающего депрессии с образцом, полученным выше.

Восстановление по Клемменсену син-цис-4-кето-γ-лактокислоты (VIII) и ее эфира (IX

а) Смесь 13,2 *г* амальгамированного цинка, 33 *мл* концентрированной соляной кислоты, 33 *мл* метанола и 6,6 *г* син-цис-4-кето-γ-лактокислоты (VIII) кипятили час, затем прибавляли еще 30 *мл* соляной кислоты и снова кипятили 4 *ч*. Выделившееся при охлаждении масло постепенно почти нацело закристаллизовалось. После промывки на фильтре 50%-ным водным метанолом получено 4,8 *г* кристаллов, при перекристаллизации которых из большого количества эфира выделено 3,2 *г* чистого транс-син-цис-полуэфира (X) с постоянной т. пл. 143—144°

Найдено %: C 65,15; 65,02; H 8,49; 8,52
$C_{13}H_{20}O_4$. Выделено %: C 65,01; H 8,33

б) Смесь 1,5 *г* амальгамированного цинка, 4 *мл* концентрированной соляной кислоты, 4 *мл* метанола и 0,75 *г* син-цис-4-кето-γ-лактоэфира (IX) кипятили 4 *ч*, выделившийся при охлаждении кристаллический продукт

реакции отфильтровывали и промывали 50%-ным водным метанолом. Получено 0,45 *г* транс-син-цис-полуэфира (X), который после кристаллизации из эфира плавится при 142—143° и не дает депрессии с полученным выше образцом.

Транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (I), ее ангидрид (XI) и диэфир (XII)

а) К раствору 22 *г* едкого кали в 120 *мл* воды прибавляли 2,6 *г* транс-син-цис-полуэфира (X), смесь кипятили 3 *ч*, после чего фильтровали и подкисляли соляной кислотой. При стоянии в течение ночи выделилось 2,3 *г* транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (I) с т. пл. 169—171°, которая после кристаллизации из 30%-ного водного ацетона имеет постоянную т. пл. 175—176° (с разложением)

Найдено %: C 63,63; 63,37; H 8,04; 7,99
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

Подобным же образом при кипячении 0,4 *г* транс-син-цис-полуэфира (X) с раствором 1 *г* натрия в 25 *мл* метанола в течение 15 *ч* отгонки метанола, кипячения остатка с водой и подкисления получено 0,3 *г* транс-син-цис-кислоты (I), которая после кристаллизации из водного ацетона плавится при 174—175° и не дает депрессии с описанным выше образцом.

б) Для получения ангидрида смесь 2,6 *г* транс-син-цис-кислоты (I) и 25 *мл* хлористого ацетила кипятили час, и летучие продукты отгоняли в вакууме. Жидкий остаток закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром, а после промывки на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1) получено 1,9 *г* транс-син-цис-ангидрида (XI) с т. пл. 45—46°, которая не меняется при кристаллизации из эфира

Найдено %: C 69,10; 69,13; H 7,75; 7,70
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

При омылении полученного транс-син-цис-ангидрида (XI) 5%-ным раствором едкого натра количественно получается исходная транс-син-цис-кислота (I), а при кипячении с абсолютным метанолом с хорошим выходом образуется описанный выше транс-син-цис-полуэфир (X) с т. пл. 142—143°.

в) Суспензию 1,7 *г* транс-син-цис-кислоты (I) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,6 *г* транс-син-цис-диэфира (XII) с т. кип. 149—150° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4823; d_4^{20} 1,1041; найдено *MR* 65,67; вычислено *MR* 65,48

Найдено %: C 65,95; 66,10; H 8,69, 8,66
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

Транс-син-цис-полуэфир (XIII)

К раствору 0,31 *г* едкого кали в 4,5 *мл* воды и 14,5 *мл* метанола прибавляли 1,4 *г* транс-син-цис-диэфира (XII) и смесь кипятили в течение 2 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, водный раствор экстрагировали эфиром и подкисляли соляной кислотой. Выделившееся масло быстро закристаллизовалось, и при этом получено 1,1 *г* кристаллов с т. пл. 98—103°. После двукратной кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 3) получено 0,9 *г* чистого транс-син-цис-полуэфира (XIII) с постоянной т. пл. 106—107°

Найдено %: C 64,82; 64,98; H 8; 35; 8,28
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

При омылении полученного изомерного полуэфира (XIII) кипячением с 10%-ным раствором едкого кали с хорошим выходом получается транс-син-цис-кислота (I) с т. пл. 173—174°.

Термическая изомеризация транс-син-цис-ангидрида (XI)

0,4 *г* транс-син-цис-ангидрида (XI) нагревали час в токе азота при 250°, после чего перегоняли в вакууме при 20 *мм*. Жидкий вначале продукт реакции быстро закристаллизовался, и после промывки на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1) получено 0,32 *г* кристаллов с т. пл. 116—120°. Кристаллизация из смеси бензола с петролейным эфиром дала 0,25 *г* чистого транс-анти-цис-ангидрида (XIV) с т. пл. 127—128°, не давшего депрессии в пробе с полученным ранее образцом [3].

Изомеризация транс-син-цис-полуэфира (XIII)

К раствору 1 *г* натрия в 25 *мл* абсолютного метанола прибавляли 0,4 *г* транс-син-цис-полуэфира (XIII), и смесь кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 10 *мл* воды, фильтровали, и упаривали на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом, растворяли в минимальном количестве воды и подкисляли HCl. Получено 0,25 *г* кристаллов с т. пл. 145—155°, дробной кристаллизацией которых из 30%-ного водного ацетона выделено 0,1 *г* транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XV), не давшей депрессии с полученным ранее образцом (1).

ВЫВОДЫ

1. Путем окисления ангидрида син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (III) перуксусной кислотой получена син-цис-4-окси-γ-лактокислота (V), образование которой происходит в результате внутримолекулярной реакции лактонизации, получающейся вначале окиси (IV).
2. Окислением хромовым ангидридом из син-цис-4-окси-γ-лактокислоты (V) получена син-цис-4-кето-γ-лактокислота (VIII) и ее эфир (IX), которые были использованы для синтеза транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (I). Эта последняя с хорошим выходом образуется путем гидрогенолиза 4-кето-γ-лактокислоты (VIII) при кипячении с цинком в смеси соляной кислоты и метанола.
3. Синтезированная транс-син-цис-кислота (I) представляет седьмой изомер декалин-1,2-дикарбоновой кислоты, и на молекулярных моделях рассмотрены его пространственные превращения. Обсужден вопрос о конфигурации и устойчивости последнего (восьмого) транс-син-транс-изомера (II), существование которого мало вероятно при обычных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН **102**, 1127 (1955). И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1091
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 331.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 715.
4. E. Reid, J. Siegel, J. Am. Chem. Soc. **76**, 938 (1954); W. Dauben, P. Hance, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2451(1955).
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН **1956** 951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. Л. КИРМАЛОВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИ-2-ТИЕНИЛМЕТАНА

СООБЩЕНИЕ 4. КИСЛОТЫ РЯДА ДИ-2-ТИЕНИЛМЕТАНА И ИХ ГИДРОГЕНОЛИЗ

В наших первых сообщениях [1, 2] в кратком виде охарактеризован путь получения высших алифатических моно-и дикарбоновых кислот, сводящийся к восстановительной десульфуризации (гидрогенолизу) кислот ряда ди-2-тиенилметана (I). В настоящее время мы имеем возможность полнее осветить этот интересный тип превращений ди-2-тиенилметана:

(I) — $ClCO(CH_2)_nCOOCH_3$, $SnCl_4$ →

(II) $C_4H_3S-CH_2-C_4H_2S-CO(CH_2)_2COOH$

(III) $HOOC(CH_2)_2CO-C_4H_2S-CH_2-C_4H_2S-CO(CH_2)_2COOH$

(IV) (n=2), (VI) (n=3): $C_4H_3S-CH_2-C_4H_2S-CO(CH_2)_nCOOCH_3$

(V) (n=2), (VII) (n=3): $CH_3OOC(CH_2)_nCO-C_4H_2S-CH_2-C_4H_2S-CO(CH_2)_nCOOCH_3$

(VIII) (n=2), (IX) (n=3): $C_4H_3S-CH_2-C_4H_2S-(CH_2)_{n+1}COOH$

(X) (n=2), (XI) (n=3): $HOOC(CH_2)_{n+1}-C_4H_2S-CH_2-C_4H_2S-(CH_2)_{n+1}COOH$

(XII) $CH_3(CH_2)_{11}COOH$ (XIII) $CH_3(CH_2)_{12}COOH$ (XIV) $HOOC(CH_2)_{15}COOH$ (XV) $HOOC(CH_2)_{17}COOH$

Как видно из схемы, первая стадия заключается в синтезе эфиров кетокислот. В этом отношении выбранный нами путь сходен с тем, который был использован рядом авторов для синтеза высших жирных кислот из тиофена [3].

Почти одновременно с нашими данными в печати появилась краткая заметка Быу-Хой с сотрудниками [4] и работа Баджера с сотрудниками [5], в которых сообщается о получении ω, ω-нонандикарбоновой и 6,6-диметилнонандикарбоновой кислот путем окисления диацетильного производного ди-2-тиенилметана [6] и соответственно 2,2-ди-(2-тиенил)пропана и последующего гидрогенолиза образующихся кислот. Вопрос о возможности задержать реакцию на стадии образования моноацетильного производного этими исследователями не рассматривается. Между тем

именно соединения последнего типа являются необходимым звеном при получении из (I) монокарбоновых кислот.

Ацилирование ди-2-тиенилметана хлорангидридом β-карбометоксипропионовой кислоты мы проводили в условиях, близких к описанным Папа [7] для тиофена. При этом получалась с хорошим выходом смесь метиловых эфиров β-[5-(2-тенил)-2-теноил-] пропионовой кислоты (IV) и 2,2′-метилен-бис-[β-(5-теноил)пропионовой кислоты] (V). Как показали наши новые опыты, разложение образующегося комплекса с хлорным оловом следует проводить при длительном перемешивании с разбавленной соляной кислотой на холоду, а не паром [2], так как под воздействием последнего происходит осмоление.

Кислота II неустойчива в условиях омыления ее эфира кипящим раствором спиртовой щелочи и при восстановлении по Кижнеру; с количественным выходом она получается омылением эфира 10%-ным раствором поташа при кипячении в течение часа. Кислота (III) более устойчива к действию щелочей и восстанавливается без осмоления в условиях, предложенных Хуан-Минлоном [8]; ее диметиловый эфир (V) омыляется значительно медленнее, чем эфир (IV).

Растворы кислот (II) и (III) в спиртовой щелочи окрашены в зеленый цвет, который на воздухе переходит в бурый. Такое же явление наблюдали для 2,2′-метилен-бис-(5-ацетилтиофена) Кэрнс и другие [6]; по мнению этих исследователей, оно объясняется возникновением в щелочной среде легко окисляемого аниона, который в соответствии со своим строением должен обладать окраской:

$$CH_3CO-\underset{S}{\bigcirc}-CH_2-\underset{S}{\bigcirc}-COCH_3 \xrightarrow{OH} CH_3CO-\underset{S}{\bigcirc}-CH=\underset{S}{\bigcirc}=\underset{O^-}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

Аналогично указанному, действием на ди-2-тиенилметан γ-карбометоксимасляной кислоты была получена смесь эфиров γ-[5-(2-тенил)-2-теноил]масляной кислоты (VI) и 2,2′-метилен-бис-[γ-(-5-теноил)масляной кислоты] (VII). При растворении этих эфиров в спиртовой щелочи также наблюдается возникновение окраски.

Эфиры монокетокислот (IV) и (VI) были восстановлены по методу Кижнера, видоизмененному Хуан-Минлоном для соединений, неустойчивых к действию щелочей [9]. Этим путем были получены γ-[5-(2-тенил)-2-тиенил]масляная кислота (VIII) и δ-[5-(2-тенил)-2-тиенил]валериановая кислота (IX). Эфиры дикетодикарбоновых кислот (V) и (VII) восстанавливались обычным методом Хуан-Минлона; при этом были выделены 2,2′-метилен-бис-[γ-(5-тиенил)масляная кислота] (X) и 2,2′-метилен-бис-[δ-(5-тиенил)валериановая кислота] (XI). Эфиры (IV) и (V) восстанавливаются с худшим выходом, чем эфиры (VI) и (VII). Явление подобного рода наблюдалось и ранее при восстановлении по Кижнеру γ-кетокарбоновых кислот [10]. Из кислот (VIII)—(XI) гидрогенолизом при помощи никеля Ренея были получены тридекановая, миристиновая ω, ω-пентадекандикарбоновая и ω, ω-гептадекандикарбоновая кислоты.

В самом конце 1955 г., когда наше исследование было почти закончено, нам представилась возможность ознакомиться с работой Быу-Хой с сотрудниками [11], в которой описан синтез ω, ω-тетрадекандикарбоновой кислоты из ди-2-тиенилметана, состоящий из шести стадий. Первая стадия этого синтеза заключается в ацилировании (I) хлорангидридом δ-карбоэтоксивалериановой кислоты. Образующуюся при этом монокетокислоту восстанавливают по Кижнеру, этерофицируют, ацетилируют и затем окисляют ацетильную группу до карбоксильной. Таким образом, предложенный нами ранее способ синтеза дикарбоновых кислот с нечетным числом углеродных атомов [2] отличается от способа Быу-Хой тем,

что при ацилировании мы сразу получаем эфир дикетодикарбоновой кислоты, благодаря чему синтез сокращается на три стадии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацилирование ди-2-тиенилметана хлорангидридом β-карбометоксипропионовой кислоты

а) К раствору 7,2 *г* (0,04 *мол*) (I) в 75 *мл* смеси сухого бензола и гептана (2 : 1) при — 14° из двух капельных воронок постепенно при размешивании в течение часа прибавлялся раствор 6,0 *г* (0,04 *мол*) хлорангидрида β-карбометоксипропионовой кислоты в 15 *мл* сухого бензола и 5,7 *г* хлорного олова в 20 *мл* сухого бензола. В конце прибавления температура поднялась до —8°. При этой температуре смесь перемешивалась 15 *мин* (при более продолжительном перемешивании комплекс сильно темнеет) и разлагалась разбавленной (1 : 9) соляной кислотой; через 45 *мин* весь комплекс разложился. Бензольный раствор промыт водой, раствором бикарбоната, снова водой и высушен сульфатом магния. Остаток после испарения растворителя перегнан в вакууме. Получено: фракция I с т. кип. 95—100° (4 *мм*), 3,6 *г*, с затравкой (I) тотчас кристаллизуется; фракция II с т. кип. 219—220° (4 *мм*); 4,2 *г*, кристаллизуется при охлаждении; кристаллы отжаты на пористой тарелке; после перекристаллизации из спирта т. пл. 34°.

Найдено %: C 57,55; 57,44; H 4,88; 5,04; S 21,52; 21,69
$C_{14}H_{14}O_3S_2$. Вычислено %: C 57,12; H 4,79; S 21,78

Выход метилового эфира β-[5-(2-тенил)-2-теноил]пропионовой кислоты (IV) 72% (на вошедший в реакцию ди-2-тиенилметан). Эфир растворим в большинстве органических растворителей, трудно растворим в петролейном эфире и воде.

Остаток в колбе промыт сухим эфиром; получено 1,35 *г* (16,8%) диметилового эфира 2,2′-метилен-бис-[β-(5-теноил)пропионовой кислоты] (V) с т. пл. 84—86°. После перекристаллизации из гептана и из спирта с активированным углем т. пл. 88—88,5°

Найдено %: C 56,24; 56,07; H 5,18; 5,05; S 15,66; 15,58
$C_{19}H_{20}O_6S_2$. Вычислено %: C 55,87; H 4,93; S 15,70

Эфир легко растворяется в бензоле, хлороформе, этилацетате, не растворяется в этиловом эфире.

б) В указанных условиях проводилось ацилирование 2,7 *г* (0,015 *мол*) ди-2-тиенилметана двумя эквивалентами хлорангидрида, который был прибавлен сразу. Остаток после удаления бензола закристаллизовался; промытый несколько раз эфиром он плавился при 84—86°; выход диметилового эфира (V) 2,7 *г*. Из эфирного фильтрата при разгонке в вакууме было выделено 0,5 *г* ди-2-тиенилметана и 1,4 *г* (выход 39%) метилового эфира (IV), который перегонялся при 227—230° (4 *мм*). Обе фракции тотчас закристаллизовались. Из остатка в колбе было выделено еще 0,4 *г* (V); таким образом общий выход диметилового эфира, считая на вошедший в реакцию ди-2-тиенилметан, составляет 62%.

Ацилирование ди-2-тиенилметана хлорангидридом γ-карбометоксимасляной кислоты

а) 13,5 *г* (0,075 *мол*) ди-2-тиенилметана ацилировались, как описано выше, 0,075 *мол* хлорангидрида γ-карбометоксимасляной кислоты. Остаток после испарения бензола разгонялся при 4 *мм*. Получено: фракция I с т. кип. 93—99°; 4,7 *г* ди-2-тиенилметана (35% от взятого количества); фракция II с т. кип. 220—223°; 10,8 *г* светло-желтого кристаллизующегося масла и фракция III с т. кип. 295—305°; 4,3 *г* густого кристаллизующегося масла.

Фракция II промыта спиртом; выделено 9,7 *г* (выход 64,3%) бесцветного метилового эфира γ-[5-(2-тенил)-2-теноил]масляной кислоты (VI) с т. пл. 48—49°; после двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 50—50,5°

Найдено %: C 58,51; 58,42; H 5,23; 5,14
$C_{15}H_{16}O_3S_2$. Вычислено %: C 58,41; H 5,23

Фракция III промыта эфиром; выделено 2,9 *г* (выход 13,6%) бесцветного кристаллического диметилового эфира 2,2′-метилен-бис-[γ-(5-теноил) масляной кислоты] (VII) с т. пл. 72—73°, после двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 77—78°

Найдено %: C 57,88; 57,89; H 5,57; 5,51
$C_{21}H_{24}O_6S_2$. Вычислено %: C 57,77; H 5,54

б) При ацилировании 18 *г* (0,1 *мол*) ди-2-тиенилметана 0,15 *мол* хлорангидрида γ-карбометоксимасляной кислоты выход (VI) и (VII) составил соответственно 8,15 *г* (32%) и 16,5 *г* (46%); 17,8% от взятого количества дитиенилметана вернулось без изменения.

Омыление эфиров (IV) и (V)

а) 3 *г* эфира (IV), отжатого на тарелке и промытого этиловым спиртом, и 40 *мл* 10%-ного раствора поташа кипятились при перемешивании в течение часа. За это время все масло перешло в раствор. Раствор охлажден и подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Выделено 2,7 *г* почти бесцветной кислоты (II) с т. пл. 124,5—125° (выход 95%). После перекристаллизации из 50%-ного спирта и из воды т. пл. 125,5—126,5°. Эквивалент нейтрализации: найден 285,9; вычислен 280,4

Найдено %: C 55,75; 55,73; H 4,33; 4,31; S 22,88; 22,82
$C_{13}H_{12}S_2O_3$. Вычислено %: C 55,69; H 4,31; S 22,87

2 *N* спиртовая щелочь также омыляет эфир (IV) с хорошим выходом, для этого надо только слабо нагреть смесь до растворения эфира.

б) Эфир (V) омыляется при кипячении с 10%-ным раствором поташа в течение 4,5 *ч* с количественным выходом. Кислота (III) плавилась при 205—207° (из спирта). Эквивалент нейтрализации: найден 191,5; вычислен 190,2 [2].

Восстановление эфиров кетокислот

а) 4,9 *г* метилового эфира (IV), 5 *мл* 100%-ного гидразингидрата и 40 *мл* диэтиленгликоля кипятились в течение 30 *мин*. В охлажденный до 50 раствор прибавлен постепенно через холодильник при взбалтывании раствор 6,5 *г* KOH в минимальном количестве воды. После этого смесь кипятилась еще 35 *мин*, затем отгонялись вода и избыток гидразингидрата и смесь кипятилась при 210° 1,5 *ч*. Охлажденный раствор разбавлен 50 *мл* воды, профильтрован и подкислен разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. При этом выделилось густое масло, которое было извлечено эфиром. Эфирный раствор промыт два раза водой и высушен сернокислым магнием. После испарения эфира осталось 2,6 *г* твердой окрашенной кислоты. После перекристаллизации из гептана получено 2,4 *г* (выход 54,5%) γ-[5-(2-тенил)-2-тиенил] масляной кислоты (VIII) в виде белоснежных игл с т. пл. 48°. Эквивалент нейтрализации: найден 267,5; вычислен 266,4

Найдено %: C 58,76; 58,75; H 5,10; 5,28; S 24,25
$C_{13}H_{14}O_2S_2$. Вычислено %: C 58,61; H 5,30; S 24,07

б) Из 8,5 *г* метилового эфира (VI), как описано выше, получено 7,7 *г* сырой δ-[5-(2-тенил)-2-тиенил]валериановой кислоты (IX) с т. пл. 46—47°; после кристаллизации из гептана получено 7,3 *г* кислоты (выход

95%) в виде белоснежных игл с т. пл. 51°. Эквивалент нейтрализации: найден 279,4; вычислен 280,4

Найдено %: C 60,14; 60,09; H 5,55; 5,82; S 22,60; 22,70
$C_{14}H_{16}O_2S_2$. Вычислено %: C 59,96; H 5,75; S 22,87

в) 8,4 *г* метилового эфира (VII), 10 *мл* 100%-ного гидразингидрата и 50 *мл* диэтиленгликоля кипятились 30 *мин.* К охлажденному до 40° раствору прибавлено 6,5 *г* KOH. Смесь кипятилась 1,5 *ч*, а затем вода и избыток гидразингидрата отгонялись. После этого кипячение продолжалось еще 2,5 *ч* при 200°. Охлажденный раствор, разбавленный 50 *мл* воды, отфильтрован от мути и подкислен концентрированной соляной кислотой. При этом выделилось 7,1 *г* 2,2′-метилен-бис-[δ-(5-тиенил)валериановой кислоты] (XI), которая после перекристаллизации из 50°-ного спирта с активированным углем плавилась при 119—120°; выход 6,4 *г* (88% от теорет.). Перекристаллизованная из 50%-ной уксусной кислоты и еще раз из 50%-ного спирта кислота плавилась при 121,5—122°.

Эквивалент нейтрализации: найден 191,0; вычислен 190,25

Найдено %: C 60,23; 60,47; H 6,12; 6,33
$C_{19}H_{24}O_4S_2$. Вычислено %: C 59,97; H 6,36

г) Восстановление кислоты (III) в 2,2′-метилен-бис-[γ-(5-тиенил)масляную кислоту] (X) см. [2].

Гидрогенолиз

а) Миристиновая кислота (XIII). 2,5 *г* кислоты (IX) в 50 *мл* 10%-ного раствора соды, 18 *г* скелетного никеля [12] и 200 *мл* дистиллированной воды нагревались при 90° 2 *ч*. Осадок отфильтрован от горячего раствора (в фильтрате кислота не обнаружена), растворен в соляной кислоте и затем смесь проэкстрагирована тремя порциями бензола. Бензольный раствор промыт водой и высушен сульфатом магния. После испарения бензола осталось 1,45 *г* миристиновой кислоты (XIII). Перекристаллизованная из 50%-ного спирта и 80%-ного ацетона кислота плавилась при 53—53,5°. По литературным данным: т. пл. 53,8° [13]; выход 72,7%. Эквивалент нейтрализации: найден 227,7; вычислен 228,4

Найдено %: C 73,46; 73,60; H 12,24; 12,30
$C_{14}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 73,63; H 12,36

б) Тридекановая кислота (XII). Гидрогенолиз 1,8 *г* кислоты (VIII) проводился, как описано выше; выделено 0,95 *г* тридекановой кислоты с т. пл. 38°; выход 66%. После перекристаллизации из муравьиной кислоты с небольшой добавкой ацетона и из 80%-ного ацетона кислота плавилась при 40—40,5°. По литературным данным: т. пл. 40,5° [14]; 43° [15]. Эквивалент нейтрализации: найден 218,5; вычислен 214,3

Найдено %: C 72,63; 72,79; H 12,15; 12,22
$C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 72,37; H 12,23

в) ω, ω-Гептадекандикарбоновая кислота (XV). 2,5 *г* кислоты (XI) с т. пл. 119—120° подвергались гидрогенолизу в условиях, описанных выше. Из горячего щелочного фильтрата было выделено 0,9 *г* кислоты (XV) с т. пл. 119°.

Осадок промыт горячим раствором соды (в фильтрате кислота не обнаружена), обработан соляной кислотой, нерастворившаяся часть отфильтрована, промыта водой и тремя порциями горячего метанола. Из метанольного раствора выделено 0,6 *г* кислоты. Общий выход кислоты (XV) 69,4%. После кристаллизации из бензола и ацетона кислота плавилась при 121°. По литературным данным: т. пл. 119° [16], 121—121,6° [17]. Эквивалент нейтрализации: найден 162,8; вычислен 164,24

Найдено %: C 69,16; 69,31; H 11,16; 11,16
$C_{19}H_{36}O_4$. Вычислено %: C 69,47; H 11,05

г) Получение ω, ω-пентадекандикарбоновой кислоты (XIV) см. [2].

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия ацилирования ди-2-тиенилметана хлорангидридами полуэфиров дикарбоновых кислот, омыления полученных эфиров кетокислот и восстановления их по методу Кижнера.

2. Путем гидрогенолиза при помощи скелетного никеля получены тридекановая, миристиновая, ω, ω-пентадекандикарбоновая и ω, ω-гептадекандикарбоновая кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, ЖОХ **25**, 1373 (1955).
2. Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 570.
3. M. Sy, N. P. Buu-Hoi, N. Dat-Xuong, C. r. **239**, 1224, 1813 (1954); **240**, 785 (1955); T. F. Grey, I. F. Mc Ghie, M. K. Pradhan, W. A. Ross, Chem. Ind. **1954**, 578.
4. N. P. Buu-Hoi, M. Sy, N. Dat-Xuong, C. r. **240**, 442 (1955).
5. G. M. Badger, H. I. Rodda, W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc. **1954**, 4162.
6. T L. Cairns, B. C. McKusick, V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1270 (1951).
7. D. D. Papa. E. Schwenk, H. Henkin, J. Am.Chem. Soc. **69**, 3018 (1947).
8. Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946); **71**, 3301 (1949).
9. Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2802 (1948).
10. J. Cason, G. Sumrell, R.S. Mitchell, J. org. Chem. **15**, 850 (1950).
11. N. P. Buu-Hoi, M. Sy, N. Dat-Xuong, **240**, 442 (1955).
12. Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1953, **4**, 349.
13. F. Krafft, Ber. **15**, 1724 (1882); Синтезы органич. препаратов, М., 1949 **1**, 274.
14. F. Krafft, Ber. **12**, 1669 (1879).
15. H. E. Fierz-David, W. Kuster, Helv. **22**, 82 (1939).
16. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. **16**, 670 (1928).
17. A. Krauchunas, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3339 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

Н. И. ШУЙКИН и Н. Г. БЕРДНИКОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ н.БУТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ВОДОРОДА

Изучению превращений н. бутилбензола в присутствии различных окисных катализаторов при повышенных температурах посвящен ряд работ [1—5]. Молдавский и Камушер [3] описали превращения н. бутилбензола в присутствии хромового катализатора при 472°; при этом был получен катализат, содержащий 12% алкенов и 12% нафталина. Мэттокс и Гроссе [4] исследовали поведение н. бутилбензола в присутствии хромоглиноземного контакта при 500°; при этом наблюдалось образование до 55% нафталина. Наиболее подробно исследовали превращения н. бутилбензола в присутствии хромового катализатора (на окиси алюминия) Наметкин, Хотимская и Розенберг [5]. При 520° и объемной скорости 0,25 $ч^{-1}$ из н. бутилбензола было получено ~ 75% катализата, содержащего ~ 43% нафталина в смеси с низшими гомологами бензола, образовавшимися, по-видимому, в результате частичного отщепления боковой цепочки бутилбензола.

Молдавский и Бездель [6] нашли, что легкость отщепления алкильной группы в виде соответствующего алкена находится в зависимости от степени поляризации связи между радикалами и ядром. При этом прочность связи ароматического ядра с радикалом падает в ряду:

$$-CH_3 > -C_2H_5 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3.$$

При изучении превращений некоторых ароматических углеводородов в присутствии окиснометаллических катализаторов [7, 8] нами было ранее показано, что эти углеводороды при 460° в условиях повышенного давления водорода претерпевают разнообразные глубокие превращения. Во всех случаях мы наблюдали, что давление водорода благоприятствует гидрогенолизу связи как алифатического радикала с ядром, так и связей С — С в боковой цепочке.

В развитие проведенных ранее исследований нам представлялось интересным изучить поведение н.бутилбензола в условиях повышенных температур и давлений водорода на никельглиноземном катализаторе. Оказалось, что основным превращением н.бутилбензола под давлением водорода 25 и 50 *атм* при температурах, лежащих в интервале 350—465°, является частичный и полный гидрогенолиз боковой цепи с образованием н.пропилбензола, этилбензола, толуола и бензола. При этом в принятых условиях реакция дегидроциклизации н. бутилбензола в нафталин выражена слабо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный н. бутилбензол был синтезирован по Вюрцу — действием натрия на смесь бромбензола и н. бутилбромида [9]. После ректификации полученной смеси углеводородов на колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки была собрана фракция, выкипающая в пределах 182,5—183,1° (757 *мм*), с n_D^{20} 1,4830 и d_4^{20} 0,8613; найдено *MR* 48,57; вычислено для $C_{10}H_{14}$ *MR* 48,40.

Для исследования был взят никельглиноземный катализатор, приготовленный по ранее описанному методу [10]. Содержание восстановленного никеля в катализаторе составляло 30%; гидрирующие и дегидрирующие свойства его предварительно определялись по глубине превращений бензола при 180° и циклогексана при 300°.

Опыты по изучению контактно-каталитических превращений н.бутилбензола проводились при различных температурах и давлениях водорода с объемной скоростью 0,8 $ч^{-1}$ при молярном отношении водород: углеводород = 5 : 1 в установке протонного типа, которая, так же как методика экспериментирования и анализа продуктов реакции, описана ранее [7, 11]. В каждый опыт мы брали по 250 *г* н.бутилбензола. Для того чтобы иметь возможность полнее и надежнее исследовать превращения н.бутилбензола, после проведения опытов при различных температурах и давлениях нами проводилась повторная серия опытов, результаты которых показали, что превращения н.бутилбензола в первой и второй сериях практически идентичны. В табл. 1 приведены результаты катализа н. бутилбензола в присутствии 30%-ного $Ni - Al_2O_3$.

Таблица 1

Свойства катализатов н.бутилбензола

№ опыта	Условия проведения опытов		Свойства катализатов		Выход катализатов в %	Глубина превращения в %
	давление в *атм*	температура в °С	n_D^{20}	d_4^{20}		
1	25	350	1,4890	0,8535	82,0	21,8
2	25	400	1,4905	0,8569	79,8	43,0
3	25	465	1,4980	0,8627	67,7	92,0
4	50	400	1,4915	0,8561	81,5	41,7
5	50	450	1,4975	0,8621	68,8	96,2
6	50	465	1,4985	0,8657	64,5	95,6

Из данных табл. 1 следует, что в присутствии 30%-ного никельглиноземного катализатора с повышением температуры от 350 до 465° (опыты № 1 и 3) наблюдается резкое увеличение глубины превращения н.бутилбензола с 21,8 до 92,0%. Изменение давления с 25 до 50 *атм* не оказывает существенного влияния на глубину и характер превращений н. бутилбензола.

Полученные катализаты были подвергнуты фракционированию на ректификационной колонке эффективностью в 42 теоретические тарелки. Результаты аналитической разгонки катализатов н. бутилбензола приведены в табл. 2. Во всех случаях для фракционирования брались порции катализатов по 100 *мл*.

Таблица 2

Содержание углеводородов (в вес. %) в катализатах н.бутилбензола

№ опыта	Фракция с т. кип. до 78,5°	Бензол	Толуол	Этилбензол	Ксилольная фракция (137—145°)	Пропилбензольная фракция (157—161°)	Фракция с темп. кип. 163—182,6°	н.Бутилбензол	Нафталин
1	2,0	8,6	4,8	3,4	0,4	0,5	1,5	78,3	0,3
2	1,8	13,5	9,3	8,5	1,8	1,0	5,6	57,0	0,5
3	1,3	25,4	20,2	14,0	2,8	1,0	16,0	8,1	6,3
4	1,7	13,6	9,2	8,6	1,6	0,8	5,6	58,0	0,6
5	2,0	29,1	21,1	25,4	2,1	1,2	10,8	4,3	4,7
6	1,9	27,3	19,3	26,2	2,3	0,9	10,5	3,2	5,1

Выделенные из катализатов индивидуальные углеводороды обладали свойствами, близкими к описанным в литературе, поэтому значения их в табл. 2 не указаны.

Объединенные фракции катализатов опытов № 1—6 с пределами выкипания 71—78,5° в количестве 10,3 *мл* с n_D^{20} 1,4720 и d_4^{20} 0,8215 были подвергнуты хроматографическому разделению на силикагеле. Деароматизированная часть этой соединенной фракции (5,1 *мл*) кипела в пределах 70—79,2° (751 *мм*) и имела n_D^{20} 1,4120 и d_4^{20} 0,7492; она исследовалась оптическим путем*. В ней было установлено (по набору аналитически важных частот) наличие метилциклопентана (~ 60%), циклогексана (~ 15%) и изомерных гексанов (~ 10%). Ксилольные фракции, выделенные из катализатов опытов № 3—6, были объединены и окислены щелочным раствором перманганата по Ульману [12]. Разделение полученных кислот производилось по способу, описанному Молдавским и сотрудниками [13]. Из продуктов окисления этих фракций были выделены, кроме бензойной кислоты, фталевая, изофталевая и терефталевая кислоты; последние две кислоты были переведены в их метиловые эфиры, которые плавились соответственно при 65,6 и 139°. Результаты окисления приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав объединенной ксилольной фракции (т. кип. 137—145°)

№ опыта	Взято для окисления в *г*	Получено смеси кислот в *г*	Содержание в %			
			m-ксилол	*p*-ксилол	*o*-ксилол	бензойная кислота
3	4,5	3,96	49,0	36,0	10,0	5,0
4	3,1	2,87	53,5	35,5	8,0	3,0
5	4,2	4,12	57,3	31,7	5,9	5,1
6	4,3	3,91	56,5	34,5	6,0	3,0

Объединенные фракции катализатов опытов № 3, 5 и 6, кипевшие в пределах 163—182,6°, с d_4^{20} 0,8630 и n_D^{20} 1,4979, были разделены на ректификационной колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки на две части; одна из них (т. кип. 160—173,5°; 16,4 *г* с n_D^{20} 1,4875 и d_4^{20} 0,8541) была окислена по Ульману [12]. При этом была получена бензойная кислота с т. пл. 121°. Сопоставление свойств этой фракции с литературными данными для изобутилбензола [14] (т. кип. 172,8°, n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 0,8535) позволяет сделать заключение, что она в основной массе состоит из изобутилбензола. Вторая часть фракции (18,2 *г*) с пределами выкипания 173,5—182,6°, n_D^{20} 1,4949 и d_4^{20} 0,8627 была также окислена перманганатом. В результате разделения полученных кристаллических кислот по методу, описанному Молдавским и сотрудниками [13], было найдено, что в исследуемых фракциях содержится 9,3% *o*-фталевой, 54,3% *i*-фталевой и 35% терефталевой кислот.

Образование фталевых кислот следует отнести за счет окисления *o*-, *m*-и *p*-метилпропилбензолов и диэтилбензолов. При анализе методом комбинационного рассеяния части этой фракции были обнаружены частоты, относящиеся к *m*-и *p*-метилпропилбензолам и трем изомерным диэтилбензолам. Из темно-желтого цвета остатков, полученных при фракционировании катализатов н.бутилбензола, было выделено 17,6 *г* нафталина, который после возгонки плавился при 79,5°; т. пл. пикрата 149°.

Из результатов анализа катализатов следует, что н.бутилбензол в

* Оптический анализ выполнялся Ю. П. Егоровым, которому авторы выражают благодарность.

принятых условиях претерпевает сложные превращения с образованием продуктов полного и частичного деалкилирования его: бензола, толуола, этилбензола и н.пропилбензола. Наибольший выход приходится на бензол, толуол и этилбензол, значительно меньший — на пропилбензольную фракцию (т. кип. 157—161°). Полученные результаты свидетельствуют о том, что давление водорода способствует гидрогенолизу связи С — С в боковой цепи. Наряду с этой основной реакцией протекают также вполне заметно реакции гидрирования бензольного ядра, сжатия гексаметиленового цикла в пятичленный, гидрогенолиза последнего и циклизации боковой алифатической цепочки н.бутилбензола с образованием нафталина. Кроме того, в условиях катализа н.бутилбензола имеет место также образование диалкилзамещенных бензола — ксилолов, метилпропилбензолов и диэтилбензолов. Механизм возникновения этих углеводородов остается пока не ясным. Можно лишь предположить, что углеводороды состава C_{10} (метилпропилбензолы и диэтилбензолы) образовались в результате своеобразной изомеризации н.бутилбензола

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_4(CH_2CH_2CH_3)(CH_3);\quad C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_4(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)$$

Что касается образования ксилолов, то не исключено допущение синтеза их метилированием толуола метиленными радикалами, возникающими на поверхности катализатора вследствие частичного распада цикланов:

$$C_6H_5CH_3 + CH_2'' \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2.$$

Исходя из результатов исследований катализатов, реакции, протекающие при катализе н.бутилбензола на никельглиноземном катализаторе, можно представить схемой (см. стр. 488).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы превращения н.бутилбензола в присутствии 30%-ного никельглиноземного катализатора при 350, 400, 450 и 465° и давлении водорода 25 и 50 *атм* в проточной системе.
2. Показано, что с повышением температуры от 350 до 465° происходит увеличение глубины превращения н.бутилбензола с 21,8 до 92%.
3. При катализе н.бутилбензола происходит гидрогенолиз боковой цепи с образованием бензола, толуола, этилбензола и н.пропилбензола.
4. Установлено, что повышение давления водорода способствует разрыву связей С — С в боковой цепочке н.бутилбензола.
5. Кроме гидрогенолиза боковой цепи н.бутилбензола наблюдаются реакции гидрирования бензольного ядра, сжатия шестичленного цикла в пятичленный, гидрогенолиза последнего, а также образование кислолов, метилпропилбензолов, диэтилбензолов и дегидроциклизация боковой цепочки н.бутилбензола с образованием нафталина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Лавровский, Ю. Л. Фиш и Н. Н. Наймушин, Труды Ин-та нефти АН СССР, Изд. АН, 1952, **2**, стр. 110.
2. B. Grinsfelder, H. Voge, S. Good, Ind. Eng. Chem. **37**, 1168 (1945).
3. Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер, ЖОХ **7**, 169 (1937).
4. W. J. Mattox, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc. **67**, 84 (1945).
5. С. С. Наметкин, М. И. Хотимская и Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 795.
6. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, ЖОХ **16**, 1633 (1946).
7. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 109.
8. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 43.
9. B. Tollens, U. R. Titting, Ann. **131**, 313 (1864).
10. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и Л. М. Феофанова, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 96.
11. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков. Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 271.
12. F. Ullmann u. J. B. Uzbachian, Ber. **36**, 1797 (1903).
13. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ **7**, 167 (1937).
14. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив. Гостоптехиздат, М.— Л., 1953, стр. 198.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

С. Н. УШАКОВ, С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР и В. Н. КРАСУЛИНА

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

СООБЩЕНИЕ 2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛА С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ В ЭМУЛЬСИИ

Метод сополимеризации ненасыщенных мономеров является одним из эффективнейших способов модификации свойств полимера. Применительно к диенам этот метод получил широкое распространение в производстве СК (сополимеризация диенов с виниловыми компонентами).

Винилалкиловые эфиры относятся к числу тех немногих виниловых мономеров, которые до сих пор не исследовались как совместители к двуэтиленовым углеводородам, в частности к бутадиену (имеется лишь несколько патентов [1—3]). До сего времени неизвестно влияние простых эфирных звеньев на свойства полибутадиенового каучука. Это объясняется главным образом трудностью введения в цепь бутадиена эфирных звеньев. Описанный нами способ получения указанных сополимеров в присутствии CCl_4 [4] дает возможность получать сополимеры, обогащенные эфиром, однако молекулярный вес этих сополимеров незначителен (3—4 тысячи).

Настоящая работа имела целью получить сополимеры дивинила и винилалкиловых эфиров с большим молекулярным весом и установить влияние эфирных звеньев на свойства полибутадиена. Для этого был использован метод низкотемпературной эмульсионной сополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в ампулах диаметром 20—25 *мм*. Ампулы укреплялись на вращающемся диске, помещенном в водяной термостат при 65°. В случае низкотемпературной сополимеризации взбалтывание производилось при помощи качалки, помещенной в холодильную камеру с постоянной температурой. Выделение сополимера производилось или путем замораживания латекса в твердой угольной кислоте или осаждением ацетоном. Очистка сополимера производилась высаживанием его метанолом из бензольного раствора в присутствии 0,2% стабилизатора (фенил-β-нафтиламин). Полученные сополимеры в отличие от полибутадиена обладали хорошей растворимостью в бензоле даже в отсутствие регулятора. Сополимеры, высушенные до постоянного веса при комнатной температуре, анализировались на содержание углерода по Либиху. В отдельных случаях определялись содержание хлора и непредельность. Молекулярный вес определялся на осмометре.

Низкотемпературная полимеризация проводилась с участием окислительно-восстановительной системы из сернокислого железа, пирофосфата натрия и глюкозы [5]. Инициатором служили перекись бензоила (п. б.), или гидроперекись изопропилбензола (гипериз).

Низкотемпературная сополимеризация дивинила и винилалкиловых эфиров в эмульсии

Осуществление сополимеризации в эмульсии этих систем осложняется неустойчивостью винилалкиловых эфиров в кислой и даже в щелочной водной средах. Сополимеризация же в нейтральной среде протекает, как известно, крайне медленно. Проведенные опыты по сополимеризации в эмульсии при 50—60° не дали положительных результатов; эфир полностью или частично разлагался с образованием альдегида и спирта. Последние могли быть причиной прекращения процесса. Только при переходе к низкой температуре (4—5°) с применением окислительно-восстановительной системы реакция протекала в щелочной среде. Даже в условиях низкой температуры pH среды имело существенное значение (табл. 1). В кислой среде полимеризация не идет.

Таблица 1

Влияние pH водной фазы на выход сополимера при эквимолекулярном соотношении дивинила и винилизопропилового эфира (в и э.) при 4—10°

pH	Время полимеризации в часах	Выход сополимера в вес. %	Примечание
12,5	69	12	Инициатор
10,0	69	10	2% перекиси
8,5	69	8,5	бензоила+20%
7,0	69	7	CCl_4
5,5	69	Следы	

Сосуществование двух механизмов, обусловленное специфическим действием CCl_4, какое наблюдалось нами в массе [4], практически не имеет места при эмульсионной сополимеризации.

Состав эмульсионных сополимеров, полученных в присутствии CCl_4, практически совпадает с составом сополимеров, полученных в отсутствие CCl_4 (табл. 2, опыты № 4 и 5, 16 и 17).

Таблица 2

Влияние четыреххлористого углерода при эмульсионной сополимеризации дивинила (4% стеарата калия в качестве эмулгатора), винилизопропилового и винилбутилового эфиров

№ опыта	Эфир	Содержание		Содержание инициатора в %		pH	Температура в °С	Время полимеризации в часах	Выход в вес. %	Содержание эфира в сополимере в мол. %	Примечание
		эфира в исходной смеси в мол. %	CCl_4 в %	гипериза	п. б.						
11	Винилизопропиловый	50	20	—	2	—	65	56	63,6	71	В массе
54		50	20	—	1	10	65	69	15,0	17	Жидкий полимер
56		50	20	0,15	—	8,5	4	94	14,5	18	
4	Винилбутиловый	50	20	0,30	—	12,0	4	84	22,8	4,9	
5		50	0,0	0,30	—	12,0	4	96	40,0	3,0	
16		50	20	0,30	—	12,0	20	104	28,0	5,9	
17		50	0,0	0,30	—	12,0	20	96	40,0	3,0	

При меньшем pH водной среды, например 8,5—10, можно увеличить содержание эфира в сополимере за счет уменьшения его выхода (опыты № 54, 56). При добавлении 20% CCl_4 во всех случаях получается сополимер, обогащенный только дивинилом в соответствии с его активностью

Таблица 3

Влияние концентрации эфира на выход и состав сополимера

№ опыта	Содержание: эфира в исходной смеси в мол. %	Содержание: гипериза в %	Содержание: CCl_4 в %	Время полимеризации в часах	Выход в вес. %	Содержание эфира в сополимере в мол. %	Примечание
5	50	0,5	0,0	84	35,0	3,0	
4	50	0,5	20,0	84	22,8	5,0	
8	66	0,5	20,0	140	13,0	9,3	Винилбутиловый эфир
12	66	0,5	20,0	140	17,5	9,2	
10	80	0,5	20,0	140	6,0	—	
43	80	0,15	—	42	5,0	19,2	Винилизопропиловый эфир

Та лица 4

Влияние исходной концентрации винилбутилового эфира на молекулярный вес сополимера

Наименование	Содержание эфира в мол. %	Молекулярный вес	Примечание
Полибутадиен	0,0	108 000	
Сополимер	5,9	53 000	Эмульсионная полимеризация
»	18,0	26 500	Эмульсионная полимеризация
»	25,0	3 000	Блочный сополимер

Таблица 5

Влияние эфирных звеньев в сополимере на температуру стеклования и химическую стойкость

Винилизопропиловый эфир				
содержание эфира в сополимере в мол. %	температура стеклования в °С	набухание в течение 24 ч в %: бензола	бензина	$\frac{\text{бензин}}{\text{бензол}} = \frac{3}{1}$
6,2	—83	111,5	53	72,2
10,7	—81	97,7	50	66,2
16,3	—84	97,0	50,7	68,4
18,2	—83	69,7	30,3	43,5
70,0	—31	56,0	—	—

при радикаловой сополимеризации. Замена перекиси бензоила на гидроперекись изопропилбензола существенно не влияет на процесс. Увеличением концентрации эфира в исходной смеси можно увеличить содержание его в сополимере до 19%. Однако выход и молекулярный вес сополимера соответственно уменьшаются (табл. 3 и 4).

Эмульсионные сополимеры содержали галоида лишь 0,1—0,2% вместо 1—2 для блочных полимеров, что связано с большим молекулярным весом. Уменьшение выхода и молекулярного веса сополимеров с увеличением содержания эфира иллюстрирует ингибирующую роль винилалкиловых эфиров (табл. 4).

Определение физико-механических свойств сополимеров с различным содержанием эфира показало, что эфирные звенья полибутадиена в незначительном количестве (до 18%) мало влияют на температуру стеклования (— 84°), которая близка к таковой для полибутадиена. В случае же преобладания в сополимере эфирных звеньев (блочный сополимер) температура стеклования повышается и близка к таковой для полиэфира (—31°). Растворимость же в углеводородах в этом случае значительно уменьшается (табл. 5).

ВЫВОДЫ

1. При сополимеризации дивинила и винилалкиловых эфиров в эмульсии в щелочной среде специфическое действие CCl_4 подавляется, и процесс протекает практически по радикаловому механизму.

2. Введение эфирных звеньев резко снижает молекулярный вес полибутадиена с 108 до 3 тыс.

3. Введение эфирных звеньев до 20% в цепь полибутадиена мало влияет на его морозостойкость ($T_д = — 84$). При значительном же содержании эфирных звеньев (70%) морозостойкость резко снижается до ($T_с = — 31°$), а химическая стойкость, наоборот, увеличивается.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby, Ам. пат. 2066330 (1937).
2. J. G. Farbenind, Англ. пат. 357173 (1931).
3. К. Шилдкнехт, Мономеры, Сб. статей, вып. 2, ИЛ, М., 1953, стр. 161.
4. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и В. Н. Красулина, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 366.
5. W. H. Shearon, J. P. Maken, H. E. Samuels, Ind. Eng. Chem. 40, 769 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

Е. Б. МИЛОВСКАЯ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК
и Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

СООБЩЕНИЕ 8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛЦИАНОМЕТИЛЬНОГО И МЕТИЛЬНОГО СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ГЕПТЕНОМ-1, α-МЕТИЛСТИРОЛОМ И ИЗОБУТИЛЕНОМ

Изучение взаимодействия свободных радикалов с ненасыщенными соединениями представляет значительный интерес в связи с исследованием основных и побочных реакций, протекающих при участии свободных радикалов в ходе процесса полимеризации. Количественные данные о направлении атаки свободных радикалов при осуществлении первичных актов и о характере дальнейших превращений могут быть получены только на основе использования соответствующих модельных систем. Вместе с тем область реакций взаимодействия свободных радикалов с ненасыщенными соединениями олефинового ряда является сравнительно мало изученной.

Наиболее систематические исследования, принадлежащие Хасцельдин [1, 2] и другим, касаются весьма специфической группы соединений — галогенпроизводных олефинов и галогенсодержащих свободных радикалов — и представляют поэтому частный интерес. В работах Караша [3], Коймана [4] главное внимание уделено реакциям свободного радикала CCl_3. Крамер [5] и Шварц [6], изучавшие взаимодействие этильного и метильного свободных радикалов с соединениями, относящимися к различным классам, оценивали глубину протекания реакции только косвенным путем; продукты, образующиеся при присоединении свободных радикалов к ненасыщенным связям, ими не изучались. Характер взаимодействия метильного и этильного свободных радикалов с олефинами, в частности с пропиленом и с бутиленами, более полно освещен в исследовании Раста и др. [7].

Основным содержанием настоящей работы является изучение состава продуктов, образующихся при взаимодействии свободных радикалов с соединениями, содержащими винильную двойную связь, а именно: с гептеном-1, с α-метилстиролом и с изобутиленом, с целью оценки удельного веса конкурирующих реакций присоединения к ненасыщенным связям, отрыва Н-атома, рекомбинации и диспропорционирования. Исследование продуктов взаимодействия свободных радикалов с α-метилстиролом особенно интересно в связи с тем, что этот углеводород, как известно, не полимеризуется под влиянием свободных радикалов, охотно сополимеризуясь в то же время с другими мономерами. Значительная часть работы проведена на примере диметилцианометильных свободных радикалов, образующихся при термическом разложении динитрила азоизомасляной кислоты по уравнению:

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \rightarrow 2\,(CH_3)_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}\cdot + N_2 \qquad (1)$$

Наряду с этим в работе приводятся данные, характеризующие степень протекания реакции отрыва Н-атома метильным свободным радикалом

от некоторых углеводородов. Выбор диметилцианометильного свободного радикала определялся тем, что он сравнительно мало активен в реакции отрыва H-атома, благодаря чему роль побочных реакций, связанных с этим актом, практически исключалась. Из данных, приведенных в одном из предыдущих сообщений [8], следует, что реакция

$$\underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2C\cdot} + LH \rightarrow \underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2CH} + L\cdot \qquad (2)$$

протекает в заметной степени в случае проведения работы в достаточно разбавленных растворах (1,2—1,3 мол. %). При более высоких концентрациях динитрила азоизомасляной кислоты (5 мол. % и выше) образование нитрила изомасляной кислоты является результатом реакции диспропорционирования свободных радикалов:

$$2\underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2C\cdot} \rightarrow \underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2CH} + \underset{\substack{|\\ CN}}{CH_3-C}=CH_2, \qquad (3)$$

что вытекает как из данных, полученных в настоящей работе, так и из исследований других авторов [9, 10].

Как показано ниже, первичная реакция взаимодействия свободных радикалов R· с молекулой ненасыщенного соединения A, приводящая к возникновению нового свободного радикала RA·, может иметь своим следствием, в зависимости от природы компонента A, образование следующих соединений:

$$RA\cdot \xrightarrow{\text{рекомбинация}} R-A\cdot\cdot A-R \qquad (4)$$

$$RA\cdot \xrightarrow{\text{диспропорционирование}} RAH + RA_{-H} \qquad (5)^{*}$$

$$RA\cdot \xrightarrow{\text{отрыв H-атома}} RAH \qquad (6)$$

$$RA\cdot \xrightarrow{\text{рост цепи}} RAA\cdot \qquad (7)$$

Последняя из приведенных реакций, как это следует из полученных нами результатов, обрывается главным образом за счет рекомбинационных актов. Наряду с реакциями (3—7) во всех случаях в значительной степени протекает реакция образования динитрила тетраметилянтарной кислоты (R — R):

$$2\underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2C\cdot} \rightarrow \underset{\substack{|\\ CN}}{(CH_3)_2C}-\underset{\substack{|\\ CN}}{C(CH_3)_2}. \qquad (8)$$

Следует считаться с возможностью того, что существенная доля продукта R — R образуется за счет первичной рекомбинации, т. е. так называемого «эффекта клетки». По данным Бевингтона [11], при термическом разложении динитрила азоизомасляной кислоты в растворе глубина протекания реакции первичной рекомбинации достигает 30% от теорет.

Основные результаты проведенных опытов сведены в табл. 1.

Соотношение между выходами продуктов взаимодействия свободных радикалов с изученными углеводородами становится более наглядным, если исключить из общего баланса соединения, образовавшиеся без участия этих углеводородов, т. е. продукты RR и RH. Рассчитанные таким образом величины приведены в табл. 2.

---

* Формула RA_{-H} здесь и далее принята для условного обозначения ненасыщенного компонента, образующегося при реакции диспропорционирования свободных радикалов RA·.

Таблица 1

Состав продуктов разложения динитрила азоизомасляной кислоты в различных средах (температура опытов 80°)

Ненасыщенный компонент	Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты в мол. %	Выход продуктов превращения R в % от теорет.								Содержание R в продуктах не охарактеризованных в виде индивид. соедин. в % от теорет. (по % N)	Всего R в продуктах реакции (% от теорет.)
		R—R	R—H	RAH	RA—H	RAAR	R_2A_3	R_3A_2	R_3A_3		
Гептен-1	20	55,5	2,7	5,5	—	22,0	8,4	—	—	—	94,1
α-Метилстирол	5	34,7	3,9	26,5	26,5	—	—	—	—	12	103,6
Изобутилен	5	27,0	3,7	—	—	23,0	—	15,5	6,6	6	81,8

Характер основных продуктов взаимодействия свободных радикалов с изученными углеводородами весьма близок для гептена-1 и для изобутилена. В обоих случаях главным продуктом реакции является соединение R — A — A — R, образование которого отвечает уравнению (4). Для α-метилстирола установлено преимущественное протекание реакции (5), приводящей к образованию продуктов диспропорционирования свободных радикалов RA·. Следует указать, что для первичного акта взаимодействия свободных радикалов с ненасыщенным компонентом принципиально возможна реализация одного из двух следующих направлений:

$R\cdot$:

- гептен-1:
  - $n\text{-}C_5H_{11}-\dot{C}H-CH_2R$ (9а)
  - $n\text{-}C_5H_{11}-CH(R)-CH_2\cdot$ (9б)
- изобутилен:
  - $(CH_3)_2\dot{C}-CH_2R$ (10а)
  - $(CH_3)_2C(R)-CH_2\cdot$ (10б)
- α-метилстирол:
  - $C_6H_5-\dot{C}(CH_3)-CH_2R$ (11а)
  - $C_6H_5-C(R)(CH_3)-CH_2\cdot$ (11б)

Исходя из обычных представлений о том, что реакции протекают преимущественно в сторону образования наиболее устойчивых продуктов, надо полагать более вероятными реакции (9а, 10а, 11а), так как они приводят к относительно более стабильным свободным радикалам. Этот вывод находит прямое подтверждение в результатах, полученных нами для α-метилстирола. Образование в данном случае продуктов диспропорционирования с высоким выходом указывает на то, что присоединение диметилцианометильных радикалов осуществляется по схеме, связанной с возникновением третичных свободных радикалов. Диспропорционирование радикалов, которые должны были бы образоваться по уравнению (11б),

Таблица 2

Выход продуктов взаимодействия радикалов* с углеводородами $(\dot{C}H_3)_2\dot{C}—CN$

Углеводород	Выход в % от теорет.					
	RAH	RA_{-H}	RAAR	R_2A_3	R_3A_2	R_3A_3
Гептен-1	13,2	—	52,5	20,1	—	—
α-Метилстирол	43,2	43,2	—	—	—	—
Изобутилен	—	—	33,0	—	22,4	9,5

* За 100% принято общее количество участвовавших в реакции радикалов за вычетом их доли, связанной с образованием продуктов R—R и RH.

не представляется возможным. Реакция диспропорционирования свободных радикалов RA· для α-метилстирола может привести к ненасыщенным соединениям различного строения:

$$2C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \longrightarrow \begin{cases} C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \quad (I) \\ + \\ C_6H_5-\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \quad (II) \end{cases}$$

или

$$C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-\underset{CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \quad (III)$$

На основе применения метода озонирования установлено, что образовавшемуся ненасыщенному соединению следует приписать строение, отвечающее формуле (II). В числе продуктов озонолиза были обнаружены формальдегид (13,5% от теорет.), муравьиная кислота (48% от теорет.) и кетон $C_6H_5—CO—CH_2\overset{CN}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2$, охарактеризованный по семикарбазону. Ацетофенона, который должен был бы образоваться при озонировании соединения (III), в продуктах озонолиза не оказалось. Как следует из табл. 1, при проведении реакции разложения динитрила азоизомасляной кислоты в среде гептена-1 образуется заметное количество продукта RAH. Нами было установлено, что в данном случае реакционная смесь после отгонки не вошедшего в реакцию углеводорода не содержит ненасыщенных соединений. Этот факт позволяет сделать заключение, что продукт RAH для гептена образуется не за счет реакции диспропорционирования, а по реакции (6), т. е. за счет отрыва H-атома от молекулы растворителя или от других компонентов системы. В соответствии с реакциями (9а) и (9б) этому соединению следует приписать одну из двух структур:

$$n\text{-}C_5H_{11}-CH_2-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \ (IV); \quad n\text{-}C_5H_{11}-\underset{\underset{CN}{\underset{|}{C(CH_3)_2}}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \ (V)$$

Изложенные выше соображения позволяют считать более вероятной структуру (IV). На том же основании продуктам R — A — A — R, образую-

щимся при взаимодействии свободных радикалов с гептеном-1 и с изобутиленом, следует приписать строение, соответствующее формулам*:

$$n\text{-}C_5H_{11}-\underset{\displaystyle CH_2R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_2R}{\underset{|}{CH}}-C_5H_{11};\quad (CH_3)_2-\underset{\displaystyle CH_2R}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CH_2R}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2,$$

(VI) (VII)

где R — диметилцианометильный радикал.

В случае изобутилена были выделены более сложные соединения, которые по аналитическим данным приближаются к веществам, отвечающим формулам $C_{20}H_{34}N_3$ и $C_{24}H_{42}N_3$, т. е. соответственно R_3A_2 и R_3A_3. Образование соединений подобного типа скорее всего связано с появлением в ходе реакции новых ненасыщенных продуктов за счет актов диспропорционирования и их дальнейшего взаимодействия со свободными радикалами. Сам факт протекания актов диспропорционирования в данном случае подтверждается наличием заметного количества ненасыщенных соединений в одной из фракций (см. экспериментальную часть). Более высокий выход продуктов рекомбинации диметилцианометильных свободных радикалов (R — R) при проведении реакции в гептене-1, по-видимому, связан с тем, что в этом случае работа велась при значительно более высокой концентрации динитрила азоизомасляной кислоты, чем для изобутилена и α-метилстирола.

Сопоставление величин, характеризующих степень образования нитрила изомасляной кислоты (RH), приводит к заключению, что природа ненасыщенного компонента не оказывает существенного влияния на выход указанного соединения, который для всех изученных углеводородов колеблется в пределах 3—4% от теорет. С другой стороны, как это вытекает из данных, приведенных в табл. 2, даже такой высокоактивный свободный радикал, как метильный, не осуществляет акта отрыва Н-атома от молекулы α-метилстирола. Из этих фактов следует, что нитрил изомасляной кислоты образуется не за счет реакции (2), а в результате диспропорционирования диметилцианометильных свободных радикалов [реакция (3)].

Ясное представление о различии в относительной активности гептена-1 и α-метилстирола получено на основании изучения взаимодействия этих углеводородов с метильным свободным радикалом. Источником радикалов $CH_3\cdot$ служил метилфенилтриазен, разложение которого при нагревании в растворе протекает по уравнению:

$$C_6H_5-NH-N=N-CH_3 \rightarrow C_6H_5NH\cdot + N_2 + CH_3\cdot \qquad (12)$$

Выход метана при проведении реакции разложения триазена в той или иной среде характеризует глубину взаимодействия между радикалами $CH_3\cdot$ и данным растворителем:

$$CH_3\cdot + LH \rightarrow CH_4 + L\cdot \qquad (13)$$

Как указывалось в одном из предыдущих сообщений [8], для соединений, обладающих особенно подвижными Н-атомами, выход метана при распаде метилфенилтриазена превышает 60% от теорет. В настоящей работе получены данные о выходе метана для н.гептана, гептена-1 и для α-метилстирола (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что наличие в углеводородах двойных связей винильного типа приводит к существенному снижению удельного веса реакции (13). Уже в случае гептена-1 можно считать, что из двух конкурирующих реакций: а) отрыва Н-атомов свободными радикалами и б) присоединения свободных радикалов к двойным связям, основная роль принадлежит второй из названных реакций. В случае α-

* Соединения (IV), (VI) и (VII) охарактеризованы по элементарному составу. Строение их не изучалось.

метилстирола реакция (13) полностью подавляется: свободные метильные радикалы количественно улавливаются двойными связями.

Резкое различие между винильными и внутренними двойными связями в их реакционноспособности по отношению к свободным радикалам делается очевидным при сопоставлении данных, приведенных в табл. 3, с результатами, опубликованными нами ранее [8]. В цитированной работе

Таблица 3

Выход метана при разложении метилфенилтриазена в различных углеводородах

Углеводород	Концентрация триазина в мол. %	Температура опыта в °C	Выход метана % от теорет.
н.Гептан	10	100	55
Гептен-1	10	100	16
α-Метилстирол	10	100	0

показано, что взаимодействие свободных метильных радикалов с циклогексеном приводит к несколько более высокому выходу метана (61% от теорет.), чем это установлено для изопропилбензола (56% от теорет). Из этого следует, что внутренние двойные связи, наличие которых приводит к появлению более подвижных атомов водорода, благоприятствуют протеканию реакции отрыва Н-атомов свободными радикалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение распада инициаторов и исследование продуктов их разложения осуществлялось в соответствии с методикой, описанной ранее [8]. Опыты с изобутиленом проводились в автоклаве. Основная масса динитрила тетраметилянтарной кислоты выкристаллизовывалась после отгонки не вошедшего в реакцию растворителя. Некоторое количество динитрила отгонялось в ходе последующего фракционирования остатка. Нитрил изомасляной кислоты, образование которого колебалось в пределах 0,4—0,6 *г*, не выделялся в виде индивидуального соединения, а определялся путем омыления соответствующих фракций (т. кип. нитрила 107—108°) по методике*, описанной Койманом и др. [12].

Продукты разложения динитрила азоизомасляной кислоты в гептене-1. 18,1 *г* динитрила азоизомасляной кислоты нагревалось при 80° в 54,1 *г* гептене-1 в течение 6 *ч* (до прекращения выделения азота). Из реакционной смеси выделены продукты:

а) $C_{11}H_{21}N$ ($RA_н$), т. кип. 78—79° (3 *мм*); d_4^{20} 0,8189; n_D^{20} 1,4311; найдено *MR* 52,8; вычислено для $C_{11}H_{21}N$ *MR* 52,8; найдено *M* 163; вычислено *M* 167; выход 2 *г* (5,5% от теорет.)

Найдено %: C 78, 98; 79,26; H 12,12; 12,33; N 8,38; 8,68
$C_{11}H_{21}N$. Вычислено %: C 79,04; H 12,57; N 8,39

б) $C_{22}H_{40}N_2$ (RAAR), т. кип. 191—192° (1 *мм*); d_4^{20} 0,8814; n_D^{20} 1,4620; найдено *MR* 103,5; вычислено для $C_{22}H_{40}N_2$ *MR* 103,4; найдено *M* 282; 276; вычислено *M* 332; выход 8,0 *г* (22% от теорет).

Найдено %: C 79,45; 78,83; H 12,14; 12,42; N 8,51; 8,90
$C_{22}H_{40}N_2$. Вычислено %: C 79,5; H 12,04; N 8,4

* Динитрил тетраметилянтарной кислоты в этих условиях не омыляется.

в) $C_{29}H_{54}N_2$ (R_2A_3). При нагревании до 200° (1—2 *мм*) продукт перегнать не удалось. Выход 4 *г* (8,4% от теорет.); найдено *М* 422; 445; вычислено *М* 430

Найдено %: N 7,15; 6,92
$C_{29}H_{54}N_2$. Вычислено %: N 6,51

г) Динитрил тетраметилянтарной кислоты; т. пл. 167,5—168°; по литературным данным: 169°; проба смешения 168°; выход 8,4 *г* (55,5% от теорет.)

д) Нитрил изомасляной кислоты; выход 0,41 *г* (2,7% от теорет.). Определен по омылению гептеновой фракции, отогнанной от реакционной смеси. В конце отгонки гептена температура масляной бани была доведена до 150°.

Продукты разложения динитрила азоизомасляной кислоты в α-метилстироле. 20 *г* динитрила азоизомасляной кислоты разложено при 80° в 288 *г* α-метилстирола. Основная фракция после отгонки α-метилстирола и выделения динитрила тетраметилянтарной кислоты имела т. кип. 109—119° (2—3 *мм*); найдено: *М* 178; йодное число 67,5; вычислено для $C_{13}H_{15}N$ *М* 185; йодное число 135; вычислено для $C_{13}H_{17}N$ *М* 187; йодное число 0.

Найдено %: N 7,94; 7,97
$C_{13}H_{15}N$. Вычислено %: N 7,6
$C_{13}H_{17}N$. Вычислено %: N 7,5

Ввиду невозможности разделения содержащихся в указанной фракции насыщенного и ненасыщенного компонентов путем разгонки, последний был выделен и охарактеризован в виде дибромида. Для установления строения ненасыщенного компонента был применен метод озонирования. Для характеристики насыщенного компонента часть фракции была предварительно прогидрирована. а) Бромирование. 2 *г* основной фракции пробромировано в разбавленном растворе CCl_4 при 0°. Дибромид — белые игольчатые кристаллы с т. пл. 71,5—72° (из метилового спирта); выход 1,25 *г*.

Найдено %: Br 46,75; 45,65; N 4,07; 4,08
$C_{13}H_{15}NBr_2$. Вычислено %: Br 45,40; N 4,06

б) Озонолиз. Основная фракция подвергнута вторичной разгонке. Выделена фракция с т. кип. 129—132° (5 *мм*), которая была использована для исследования: найдено М 175; йодное число 120; N 7,61; 7,29. Взято на озонирование 2,07 *г*. Найдены продукты: формальдегид 0,0415 *г* (13,5% от теорет.), охарактеризован в виде формальдимедона, т. пл. 189° (по литературным данным: 189°); муравьиная кислота 0,22 *г* (48% от теорет.), определена по реакции Кучерова; семикарбазон 0,5 *г*, т. пл. 141—142,5° (из этилового спирта).

Найдено %: N 22,44; 23,15
$C_{13}H_{16}ON_4$. Вычислено %: N 22,95

Выделенный семикарбазон отвечает кетону $C_6H_5CO—CH_2—C(CH_3)_2$(CN)

На основании данных озонирования ненасыщенному компоненту следует приписать структуру (II).

в) Гидрирование. Гидрирование проводилось в спиртовом растворе над палладием. Взято на гидрирование 8,62 *г* фракции с т. кип. 109—119° (2—3 *мм*). Поглощено водорода 636 *мл*, 17° (767 *мм*). После отделения катализатора и отгонки растворителя продукт гидрирования представлял собой индивидуальное вещество с т. кип. 100° (1,5 *мм*); $d_4^{18,5}$

0,9425; $n_D^{18,5}$ 1,5000; найдено *MR* 58,37; *M* 184,5; вычислено для $C_{13}H_{17}N$ *MR* 58,45; *M* 187

Найдено %: C 82,91; 83,01; H 9,16; 9,14; N 7,71; 7,88
$C_{13}H_{17}N$. Вычислено %: C 83,45; H 9,15; N 7,5

Строение данного соединения отвечает формуле (I). Сопоставление данных, полученных при исследовании основной фракции, приводит к заключению, что ее состав отвечает таковому для эквимолекулярной смеси соединений (I) и (II), выход каждого из них — 26,5% от теорет. В реакционной смеси, образовавшейся при разложении динитрила азоизомасляной кислоты в α-метилстироле, найдены также: динитрил тетраметилянтарной кислоты — 5,75 *г* (выход 34,7% от теорет.), т. пл. 168—169°; нитрил изомасляной кислоты — 0,66 *г* (3,9% от теорет.), определен по омылению головной фракции, отогнанной от реакционной смеси (т. кип. 155—162°). Неперегоняющийся остаток 6,8 *г*; найдено %: N 5,92, 6,17; *M* 309; йодное число 31. Разделить остаток хроматографированием на окиси алюминия не удалось. По-видимому, смолистый продукт содержит смесь более сложных насыщенных и ненасыщенных компонентов типа RA_2, R_2A_2 и др., например $C_{22}H_{27}N$ (вычислено: N 4,58%; *M* 305); $C_{22}H_{25}N$ (вычислено: N 4,62%; *M* 303; йодное число 84); $C_{26}H_{32}N_2$ (вычислено: N 7,5%; *M* 372).

Продукты разложения динитрила азоизомасляной кислоты в изобутилене. 20 *г* динитрила азоизомасляной кислоты разложено в 135 *г* изобутилена при 80°. После отгонки непрореагировавшего изобутилена и отделения динитрила тетраметилянтарной кислоты в реакционную смесь введено ~5 *г* толуола. Нитрил изомасляной кислоты отогнан вместе с толуолом. Выход нитрила, по данным омыления толуольной фракции, 0,62 *г* (3,7% от теорет.) динитрил тетраметилянтарной кислоты — 4,5 *г* (27% от теорет.). Остаток разогнан на фракции: фракция I, т. кип. 84—87° (1 *мм*); 2 *г*; фракция II, т. кип. 110—120° (1 *мм*); 7 *г*; фракция III, т. кип. 157—167° (2 *мм*); 4 *г*; неперегоняющийся остаток—2 *г*. Из фракции I, в которой установлено наличие азота (10,4%) и содержание ненасыщенных веществ (йодное число 60), выделить индивидуальных соединений не удалось. Фракция II при разгонке закристаллизовалась: т. пл. 49—50° (из этилового спирта); найдено *M* 252; 245; вычислено *M* 248; выход 23% от теорет.

Найдено %: C 77,78; 77,70; H 11,61; 11,52; N 11,58; 11,68
$C_{16}H_{28}N_2$ (RAAR). Вычислено %: C 77,40; H 11,30; N 11,30

Фракция III: найдено *M* 286; вычислено *M* 316; выход 15,5%

Найдено %: N 14,04; 13,96
$C_{20}H_{34}N_3(R_3A_2)$. Вычислено %: N 13,3

Неперегоняющийся остаток. Найдено *M* 353; вычислено *M* 373; выход 6,6%

Найдено %: N 11,52; 11,34
$C_{24}H_{42}N_3(R_3A_3)$. Вычислено %: N 11,25

Газообразные продукты разложения метилфенилтриазена в углеводородах. а) 0,352 *г* метилфенилтриазена разложено в 2,5 *г* гептена-1 (10 мол. %) при 100°. Выделилось газа 52 *мл* (746 *мм*) при 20°. Состав газа: метан 13,5% (выход 15,8%), азот 86,5% (выход 72%); б) 0,448 *г* метилфенилтриазена разложено в 3,3 *г* н.гептана (10 мол. %) при 100°. Выделилось газа 100 *мл* (759 *мм*) при 20°. Состав газа: метан 35,3% (выход 54,5%), азот 64,7% (выход 80,6%); в) 0,501 *г* метилфенилтриазена разложено в 4,2 *г* α-метилстирола (10 мол. %) при 100°. Выделилось газа 61,2 *мл* (767 *мм*) при 20°. Газ представлял собой чистый азот (выход 72%). Метан в газе не обнаружен.

ВЫВОДЫ

1. Изучены продукты взаимодействия диметилцианометильного свободного радикала с гептеном-1, α-метилстиролом и с изобутиленом, а также газообразные продукты разложения метилфенилтриазена в н.гептане, гептене-1 и в α-метилстироле.

2. Установлено, что наличие двойных связей винильного типа приводит к существенному снижению удельного веса реакции отрыва Н-атома свободными радикалами от молекулы углеводорода, а в определенных случаях — к полному ее подавлению (например в системе метильный радикал α-метилстирол).

3. Основными продуктами взаимодействия диметилцианометильного свободного радикала с гептеном-1 и с изобутиленом являются соединения типа R — A — A — R, где A — молекула углеводорода. С α-метилстиролом реакция идет главным образом в сторону образования продуктов диспропорционирования свободных радикалов R — A.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1952**, 2504.
2. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, J. Chem. Soc. **1955**, 3005.
3. M. S. Kharasch, M. Sage, J. Org. Chem. **14**, 537 (1949).
4. E. C. Kooyman, E. Farenhorst, Rec. **70**, 867 (1951).
5. P. Cramer, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1406 (1938).
6. M. Szwarc, J. Pol. Sci., **16**, 367 (1955).
7. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **70**, 95 (1948).
8. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, ЖОХ **24**, 1775 (1954).
9. A. F. Bickel, W. A. Waters, Rec. **69**, 312 (1950).
10. J. C. Bevington, J. Chem. Soc. **1954**, (3707).
11. J. C. Bevington, Nature **175**, 477 (1955).
12. E. C. Kooyman, A. F. Bickel, P. Bruin, Rec. **71**, 1115 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

В. И. ИВАНОВ, А. А. ЧУКСАНОВА и Л. Л. СЕРГЕЕВА

НИТРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Вопросу нитрования гидролизного лигнина уделялось мало внимания. Представляет интерес изучить его поведение при действии азотной кислоты. Нитрование природного лигнина и изолированных лигнинов (солянокислотного и медно-аммиачного) изучалось рядом исследователей. Способность лигнина легко вступать в соединение с азотной кислотой и легкая растворимость нитролигнинов в разбавленной щелочи позволила Купье и Мельє [1] в 1852 г. разработать метод делигнофикации древесины. Позднее было показано, что получаемые нитролигнины в зависимости от нитрующего агента и условий реакции различны не только по количеству связанного азота, но и по природе его. Так, Кюршнер [2], подвергая древесину ели действию азотной кислоты (уд. вес 1,4) в спиртовом растворе, выделил из реакционного раствора нитролигнин с содержанием азота 3,08—3,60%. Автор считает, что азот в этих нитролигнинах связан в форме нитрогрупп.

Лизер и Шаак [3] изучали нитрование сосновой древесины, изолированных лигнинов (солянокислотного и медно-аммиачного), а также технические лигнины Шоллера и Бергиуса смесью азотной и серной кислот с различным содержанием воды. Нитрование проходило легко и равновесие наступало в течение 30 *мин.* Авторы проводили нитрование в течение 2 *ч*; ими были получены высоконитрованные древесины с содержанием азота 12,70%. Из нитродревесины были выделены нитролигнины. Максимальное содержание азота в них составляло 9%, из них нитратного — 6,0%. Содержание общего азота в нитролигнинах, полученных при нитровании изолированных лигнинов (солянокислотного и медно-аммиачного), 9,3—9,9%, нитратного 5,6%. Выход — от 34 до 120%. Из технических лигнинов были получены нитролигнины с выходом 57—112%. Общее содержание азота до 7,9%, нитратного — до 4,4%. Выход и содержание азота зависели от содержания воды в нитросмесях. Более благоприятные результаты получились при нитровании нитросмесью с содержанием воды 15,9%.

Содержание общего азота определялось по методу Дюма, нитратного азота — по методу Шульце — Тимана. По Фрейденбергу и Дюр [4] нитрование лигнина окислами азота сопровождается отщеплением метоксильных групп. Есть указание [5], что окисление природного лигнина приводит к накоплению в нем карбоксильных групп.

Мы полагали, что изучение нитрования гидролизного лигнина и изменения его функциональных групп в этом процессе может дать более полное представление о характере и свойствах гидролизного лигнина. Нитрование гидролизного лигнина проводилось азотной кислотой (уд. вес 1,52) и азотной кислотой в присутствии реагентов,связывающих воду (серная кислота, фосфорная кислота и уксусный ангидрид). При нитровании нитросмесью количество HNO_3 в нитрующей смеси мы варьировали от 3,4 до 27%, количество H_2SO_4 от 60 до 91% и количество воды от 5 до 16%. В полученных нитролигнинах определялся азот — по Дюма или Кьельдалю, нитратный азот — по методу Шульце — Тимана, метоксильные

группы — по методу Карналя—Бюна и карбоксильные группы — кальцийацетатным методом [6].

Полученные нитролигнины отличались по выходу, по содержанию азота, по природе связанного азота, по содержанию метоксильных и карбоксильных групп. Так, при нитровании гидролизного лигнина 20-кратным количеством смеси HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 2,5) с содержанием 16% воды получен нитролигнин с наибольшим выходом (97%) от исходного; содержание общего азота 7,01%, нитратного — 2,6%. Одновременно идет окисление лигнина с образованием карбоксильных групп (до 9,95%). Нитролигнины с наибольшим содержанием азота (9,5%) были получены при обработке гидролизного лигнина маловодными нитросмесями с сохранением таких же отношений азотной и серной кислот. В этих условиях имеет место деструкция лигнина, что связано с падением выхода до 40%. Для сравнения нитрованию подвергался солянокислотный лигнин смесью азотной и серной кислот (1 : 2,5) с содержанием воды 5 и 16%. Полученные нитропродукты содержали почти одинаковое количество азота (7,37 и 7,50%), но отличались по выходу и по содержанию метоксильных и карбоксильных групп. С бо́льшей потерей метоксильных групп и с бо́льшим окислением проходит нитрование солянокислотного лигнина маловодной нитросмесью; выход — 60% (с маловодной нитросмесью) и 114% (с нитросмесью, содержащей 16% воды).

Опыты нитрования гидролизного лигнина азотной кислотой (уд. вес 1,52) при 14—16° и продолжительности 6 *ч* сопровождались меньшей деструкцией лигнина, чем в случае применения нитросмеси (24% HNO_3, 60% H_2SO_4 и 16% H_2O) с выдержкой 4,5 *ч* и маловодной нитросмеси. С азотной кислотой подобная деструкция лигнина наблюдалась при повышении температуры реакции до 40°. Эти данные заставляют предположить, что серная кислота не снижает окисляющего действия азотной кислоты.

Во всех опытах таких деструктивных нитрований гидролизного лигнина, наряду с водонерастворимыми нитролигнинами, получались водорастворимые нитропродукты, которые были выделены из промывных вод подкислением последних разбавленной соляной кислотой. Некоторые из них содержали нитратный азот в количестве 1—2,1%, в других он совсем отсутствовал. Содержание общего азота составляло от 3,9 до 8,00%. Следует отметить, что в отличие от водонерастворимых нитролигнинов водорастворимые содержали неэфирного азота до 6%. Из применяемых нами нитрующих реагентов представляет интерес смесь азотной и фосфорной кислот и смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида. Эти реагенты обеспечивают наиболее значительный выход, чем в случае нитрования нитросмесью (HNO_3, H_2SO_4 и H_2O) и HNO_3 (уд. вес 1,52). Выход нитропродуктов составляет в среде уксусного ангидрида 110—120% и 113—123% в среде кристаллической фосфорной кислоты. Нитропрепараты содержали почти одинаковое количество общего азота (7,6—8,0%) и нитратного азота ~ 3%. Нитрование в среде фосфорной кислоты сопровождается более значительным окислением лигнина, чем в уксусном ангидриде.

Изучение функциональных групп COOH и OCH_3 в нитропрепаратах показало, что действие на гидролизный лигнин всех испытанных нами нитрующих реагентов всегда сопровождалось потерей метоксильных групп и накоплением карбоксильных групп (от 4,5 до 12%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов были использованы образцы гидролизного и солянокислотного лигнина. Гидролизный лигнин Ленинградского гидролизного завода был измельчен на шаровой мельнице, экстрагирован горячей водой и затем дважды экстрагирован дихлорэтаном и высушен на воздухе, затем над P_2O_5. Состав солянокислотного лигнина: C — 60,30%; H — 6,25%;

OCH_3 — 15,10%; COOH — 0,68%. Состав гидролизного лигнина: C — 62,78%; H — 5,79%; OCH_3 — 10,0%; COOH — 0,61%; углеводы — 19%.

Нитрование гидролизного лигнина осуществлялось нитросмесью с различным содержанием азотной кислоты, серной кислоты и воды. Количество азотной кислоты варьировалось от 3,4 до 27%, количество серной кислоты — от 60 до 91%, количество воды — от 5 до 16%. Нитрование производилось в круглодонной колбе при размешивании. Лигнин небольшими порциями вносили в нитросмесь в течение 30 *мин*. После добавления всего лигнина реакционную массу размешивали в течение одного часа. Массу переносили на стеклянный фильтр и отсасывали. Осадок небольшими порциями переносили в большое количество ледяной воды. Водонерастворимый нитролигнин фильтровали и промывали холодной водой до исчезновения кислой реакции. Затем сушили на воздухе и над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе.

Таким образом получили нитропродукты в виде порошков светло-коричневого цвета. Все образцы анализировались на содержание общего и нитратного азота. Полученные данные сведены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 1 и 2, во всех нитропрепаратах лигнина содержится неэфирный азот в количестве от 3 до 5%. Результаты опытов нитрования солянокис-

Таблица 1

Нитрование гидролизного лигнина нитросмесью
(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 10)

№ опыта	Отношение HNO_3: H_2SO_4	Содержание H_2O в нитросмеси в %	Температура реакции в °C	Выход водонерастворимого нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %		
					общего	нитратного	разница
1	1 : 25	6	15—20	79,3	3,74	0	3,74
2	1 : 25	6	15—20	73,8	3,71	0	3,71
3	1 : 25	15	15	85,32	2,70	0	2,70
4	1 : 25	15	12—15	92,00	2,80	0	2,80
5	1 : 15	15	12—15	88,30	3,95	0	3,95
6	1 : 15	15	12—15	88,70	3,95	0	3,95
7	1 : 10,8	15	10—12	55,50	4,08	0	4,08
8	1 : 10,8	15	10—12	59,20	4,27	0	4,27
9	1 : 2,5	16	10—12	41,00	5,77	0,65	5,12
10	1 : 2,5	16	10—12	49,10	5,74	0,85	4,89

Таблица 2

Нитрование гидролизного лигнина нитросмесью
(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 20)

№ опыта	Отношение HNO_3: H_2SO_4	Содержание H_2O в нитросмеси в %	Температура реакции в °C	Выход водонерастворимого нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %		
					общего	нитратного	разница
11	1 : 2,5	16	10—12	96,00	7,01	2,60	4,41
12	1 : 2,5	16	10—12	95,40	6,80	2,60	4,20
13	1 : 2,5	16	—4	96,40	6,90	2,06	4,84
14	1 : 2,5	7	10—12	44,00	9,00	4,99	4,01
15	1 : 2,5	5	10—12	41,60	9,36	6,02	3,34
16	1 : 2,5	5	10—12	40,00	9,60	6,70	2,90

лотного лигнина смесью азотной и серной кислот (1 : 2,5) с содержанием воды 5 и 16% помещены в табл. 3.

При обработке солянокислотного лигнина нитросмесью с содержанием воды 16% получены почти те же результаты, что и с гидролизным. С маловодными нитросмесями были получены нитролигнины, менее обогащенные азотом (7,5%), чем с тем же реагентом в случае гидролизного лигнина (9,5%).

Таблица 3

Нитрование солянокислотного лигнина нитросмесью при температуре 10—14°

(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 20)

№ опыта	Отношение HNO_3: H_2SO_4	Содержание H_2O в нитросмеси в %	Выход водонерастворимого нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %		
				общего	нитратного	разница
1	1 : 2,5	16	114,4	7,50	—	—
2	1 : 2,5	5	60,85	7,37	—	—

Таблица 4

Нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой (уд. вес 1,52)

(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 14)

№ опыта	Температура нитрования в °C		Продолжительность нитрования в *мин.*	Выход водонераствор. нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %		
	во время прибавления лигнина	после прибавления лигнина			общего	нитратного	разница
43	—10	14—16	360	68,73	8,41	4,40	4,01
44	—10	14—16	360	60,0	8,41	4,72	3,69
29	—10	40	70	58,73	9,40	5,40	4,00
33	—10	40	70	60,01	9,24	4,64	4,60
30	—10	40	120	33,76	10,20	7,27	2,93
32	—10	40	120	33,25	10,11	6,80	3,31
40	—10	40	240	39,27	9,69	5,79	3,90
41	—10	40	240	34,30	9,50	6,07	3,43

Таблица 5

Водорастворимые нитролигнины

№ опыта	Применяемая нитросмесь HNO_3: H_2SO_4	Содержание H_2O в нитросмеси в %	Температура реакции в °C	Модуль	Выход нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %		
						общего	нитратного	разница
5	1 : 15	15	12—15	1 : 10	17,80	3,90	0	3,90
7	1 : 10,8	15	10—12	1 : 10	24,50	4,06	0	4,06
8	1 : 10,8	15	10—12	1 : 10	22,40	4,80	0	4,80
9	1 : 2,5	16	10—12	1 : 10	24,30	5,49	0	5,49
10	1 : 2,5	16	10—12	1 : 10	25,20	5,31	0	5,31
15	1 : 2,5	5	10—12	1 : 20	30,10	6,57	1,20	5,37
16	1 : 2,5	5	10—12	1 : 20	30,50	6,35	1,05	5,30
17	1 : 2,5	5	10—12	1 : 20	30,50	6,61	1,34	5,27

Опыты нитрования гидролизного лигнина азотной кислотой (уд. вес 1,52) проводились при температурах 14—16° и 40° с различной выдержкой. Данные опытов сведены в табл. 4. Как видно из приведенных данных, увеличение продолжительности реакции более 2 *ч* приводит к падению выхода нитропродукта. Как показали наши опыты, промывные воды сильно деструктированных нитролигнинов (реагенты: нитросмесь и азотная кислота) содержали водорастворимые нитролигнины. Последние были выделены из промывных вод подкислением разбавленной соляной кислотой. Осадки фильтровали, сушили на воздухе, затем над щелочью в вакуум-эксикаторе до полного удаления соляной кислоты и над P_2O_5. В полученных нитропродуктах определяли содержание общего азота и нитратного азота. Результаты опытов приведены в табл. 5 и 6.

В ряде опытов нами также изучалось нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой в фосфорной кислоте и в среде уксусного ангидрида. Как и в предыдущих опытах, условия загрузки реагентов, температура

Таблица 6

Водорастворимые нитролигнины. Нитрующий агент азотная кислота
(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 14)

№ опыта	Температура нитрования в °С: во время прибавления лигнина	Температура нитрования в °С: после прибавления лигнина	Продолжительность нитрования в *мин*	Выход нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %: общего	Содержание азота в %: нитратного	Содержание азота в %: разница
29	—10	40	70	13,97	7,45	2,10	5,35
33	—10	40	70	19,90	6,72	0,91	5,81
30	—10	40	120	37,09	8,00	2,03	5,97
32	—10	40	120	42,04	6,78	1,17	5,61
40	—10	40	240	24,81	6,25	1,19	5,06
41	—10	40	240	29,13	6,57	0,81	5,76
43	—10	14—16	360	18,93	7,50	—	—
44	—10	14—16	360	26,2	7,40	—	—

Таблица 7

Нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой (уд. вес 1,52) в среде уксусного ангидрида и фосфорной кислоты
(отношение лигнина к нитрующему агенту 1 : 20)

№ опыта	Нитрующий агент в %	Температура нитрования в °С: во время прибавления лигнина	Температура нитрования в °С: после прибавления лигнина	Продолжительн. нитрования в *мин.*	Выход водонераствор. нитролигнина в % от исходного	Содержание азота в %: общего	Содержание азота в %: нитратного	Содержание азота в %: разница
1	HNO_3—20 $(CH_3CO)_2O$—80	10	10	105	110,3	6,82	3,04	3,78
2	То же	10	10	120	120,0	7,63	3,16	4,47
3	»	10	10	120	120,0	7,60	3,11	4,49
4	NHO_3—20 H_3PO_4—80	20	20	120	123,0	8,02	2,80	5,22
5	То же	20	20	120	113,4	7,75	3,10	4,65

Таблица 8

Влияние нитрующих агентов на содержание функциональных групп в нитролигнинах

№ опыта	Лигнин*	Нитрующий агент в %	Содержание азота в %	Содержание COOH-групп в %	Содержание OCH_3-групп в %
1	Солянокислотный	HNO_3 —27 H_2SO_4—68 H_2O — 5	7,50	11,98	3,80
2	»	HNO_3 —24 H_2SO_4—60 H_2O —16	7,37	8,42	5,50
3	Гидролизный	HNO_3 —24 H_2SO_4—60 H_2O —16	7,20	9,95	3,01
4	»	HNO_3 — 3 H_2SO_4—91 H_2O — 6	3,72	8,70	3,00
5	»	HNO_3 — 7 H_2SO_4—77 H_2O —16	4,27	10,04	3,70
6	»	HNO_3 . .	9,50	9,70	3,00
7	»	HNO_3 —20 H_3PO_4—80	8,02	6,71	2,33
8	»	HNO_3 —20 $(CH_3CO)_2O$—80	7,60	4,51	3,25

* Содержание COOH-групп в солянокислотном лигнине 0,68%; в гидролизном лигнине 0,61%; содержание OCH_3-групп в солянокислотном лигнине 15,5%, в гидролизном лигнине 10,0%.

и продолжительность реакции были те же (табл. 7). Результаты определения функциональных групп в водонерастворимых нитролигнинах помещены в табл. 8.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось нитрование гидролизного лигнина смесью азотной и серной кислот с различным содержанием воды — от 5 до 16%; смесью азотной и кристаллической фосфорной кислоты, азотной кислоты в среде уксусного ангидрида и азотной кислотой удельного веса 1,52. Нитролигнины с наибольшим выходом были получены при обработке лигнина смесью азотной и фосфорной кислот и смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. Содержание общего азота составляло 7,50—8,00%.

2. Найдено, что нитрование гидролизного лигнина маловодными нитросмесями при 10—15° или чистой азотной кислотой при 40° обеспечивает наиболее полное образование азота в нитратной форме (6,5%), но связано с деструкцией лигнина. При всех условиях преимущественно протекает нитрование ядра. Если допустить, что структурным звеном лигнина являются производные (4-окси-3-метоксифенил)-пропана и учесть количество углеводов в лигнине, то содержание неэфирного азота соответствует почти одной нитрогруппе на каждое структурное звено молекулы лигнина.

3. Изучение функциональных групп нитролигнинов (СООН, OCH_3) показало, что при всех испытанных нами условиях нитрования гидролизного лигнина уменьшается количество метоксильных групп и значительно увеличивается количество карбоксильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. S. I. Aronovsky, J. D. Reid, E. C. Dryden, E. R. Whittemore, D. F. Lynch, J. Paper. Ind. 21, 41(1939).
2. K. Kürschner, Cellulosechemie 12, 281 (1931).
3. Th. Lieser, W. Wchaak, Ber. 83, 72 (1950).
4. K. Frendenberg, W. Dürr, Ber. 63, 2713 (1930).
5. З. Н. Крейцберг, Автореферат: окисление лигнина химическим и биологическим способами. Рига, 1953.
6. B. Meesook, C. Purves, Pap. Tr. I, 123, 223 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. М. ЖУЛИН

О ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В нашей работе [1] были описаны опыты, в которых мы пытались осуществить полимеризацию тетрахлорэтилена при давлениях до 30000 *атм* и повышенных температурах. Нам не удалось заполимеризовать в этих условиях тетрахлорэтилен; однако было найдено, что при сверхвысоких давлениях и температурах 300—350° тетрахлорэтилен претерпевает термические превращения с образованием преимущественно гексахлорэтана и гексахлорбензола, а также смолы и небольшого количества тяжелой жидкости, перегонявшейся в смеси с гексахлорэтаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представляло интерес исследовать этот процесс при более низких давлениях. Опыты проводились в стальной ампуле емкостью ~21 *мл*, которая полностью заливалась тетрахлорэтиленом и помещалась в трубчатую электропечь. После установления температуры опыта (300°), контролировавшейся по показаниям термопар внутри и снаружи ампулы (эти показания совпадали в пределах ±2°), ампула выдерживалась при этой температуре заданное время, после чего печь охлаждалась.

Проведенные опыты показали, что в этих условиях тетрахлорэтилен претерпевает весьма медленное превращение в гексахлорэтан и гексахлорбутадиен. Так, при проведении реакции в течение 56 *ч* в продуктах было найдено 28% C_2Cl_6 и 28% C_4Cl_6. Дальнейшее исследование позволило установить, что указанное термическое превращение тетрахлорэтилена значительно ускоряется с повышением давления. Однако при этом происходят дальнейшие термические превращения C_4Cl_6. На основании анализа полученных результатов представляется возможным предложить следующую радикально-цепную схему механизма реакции:

$$2C_2Cl_4 \rightarrow \dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}_2Cl_5 \quad (1) \quad \text{(зарождение цепей)}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}_2Cl_4 \rightarrow CCl_2 = CCl - CCl_2 - \dot{C}Cl_2 & (2) \\ CCl_2 = CCl - CCl_2 - \dot{C}Cl_2 + C_2Cl_4 \rightarrow C_4Cl_6 + \dot{C}_2Cl_5 & (3) \\ \dot{C}_2Cl_5 + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_6 + \dot{C}_2Cl_3 & (4) \end{array}\right\} \text{(развитие цепей)}$$

$$\left.\begin{array}{ll} 2\dot{C}_2Cl_3 \rightarrow C_4Cl_6 & (5) \\ 2\dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6 & (6) \end{array}\right\} \text{(обрыв цепей)}$$

При решении вопроса о виде уравнения реакции зарождения цепей мы провели теоретическое сопоставление скорости реакции (1) и скорости реакции мономолекулярного распада по уравнению

$$C_2Cl_4 \rightarrow \dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}l$$

и пришли к выводу, что в исследованных нами условиях протекание реакции (1) является более вероятным [2]. Реакция (3) аналогична предложенной Воеводским [3] при анализе механизма термического распада непредельных углеводородов.

Мы не наблюдали реакций обрыва цепей с образованием октахлорбутена ($\dot{C}_2Cl_3 + \dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_4Cl_8$) и декахлорбутана ($2\dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_4Cl_{10}$). Известно [4], что октахлорбутен при 220—250° гладко распадается на две молекулы тетрахлорэтилена, а декахлорбутан выше 200° быстро распадается на тетрахлорэтилен и гексахлорэтан. В указанных выше условиях термическое превращение тетрахлорэтилена протекает в жидкой фазе. Мы провели приближенное определение критических температуры и плотности C_2Cl_4 методом «исчезающего мениска». Критическая температура тетрахлорэтилена оказалась равной 338±2°, критическая плотность 0,5—0,6 *г/см*³.

Мы пользуемся случаем искренне поблагодарить И. Р. Кричевского за предоставление возможности проведения определений $t_{\text{пр}}$ и $d_{\text{пр}}$ и Н. Е. Хазанову за ценные указания и помощь при их осуществлении.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при термических превращениях тетрахлорэтилена под давлением реакция может протекать с образованием гексахлорбутадиена и гексахлорэтана.
2. Предложена радикально-цепная схема механизма этой реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин и В. П. Бутузов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 730.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 240.
3. В. В. Воеводский, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 150.
4. A. Roedig, Ann. 574, 122 (1951).

М. Б. НЕЙМАН

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Задача определения порядка реакции, по которой расходуется промежуточный продукт сложной реакции, не может быть решена известными до последнего времени методами. Разработанный нами кинетический метод применения меченых атомов [1] в ряде случаев позволяет решить эту задачу. Разберем сначала применение метода для определения порядка реакции расходования начального продукта по схеме

$$A \xrightarrow[n]{w} B \rightarrow \ldots$$

Если порядок реакции n, то

$$-\frac{dA}{dt} = kA^n. \qquad (1)$$

Если добавить небольшое количество меченого A, то исходный продукт будет иметь удельную активность α, величина которой на всем протяжении процесса будет сохранять постоянство.

Умножив обе части уравнения (1) на α, получим:

$$-\alpha\frac{dA}{dt} = kA^n\alpha. \qquad (2)$$

Величина I активности продукта A определяется равенством

$$I = \alpha A. \qquad (3)$$

Подставляя значение I из (3) в (2), получим

$$-\frac{dI}{dt} = kA^{n-1}I. \qquad (4)$$

Отсюда следует, что

$$-\frac{d\ln I}{dt} = kA^{n-1}. \qquad (5)$$

Определяя I в различные моменты реакции, можно при помощи формулы (5) вычислять величину n и таким образом определять порядок реакции. Для рассматриваемого случая величина n может быть определена также методами Вант-Гоффа, Оствальда и другими классическими методами.

Иначе обстоит дело в том случае, когда A является промежуточным продуктом сложной реакции

$$\ldots \rightarrow X \xrightarrow{w_1} A \xrightarrow{w_2} Y \rightarrow \ldots$$

Для этого случая

$$\frac{dA}{dt}=w_1-w_2. \quad (6)$$

Чтобы определить порядок реакции, надо знать скорость w_2 расходования продукта A, а для этого необходимо найти величину w_1. Эта задача, которую нельзя решить прежними методами, может быть решена при помощи уравнения кинетического метода:

$$-\frac{d\alpha}{dt}=\frac{\alpha w_1}{A}. \quad (7)$$

Здесь α — удельная активность продукта A, которая меняется по ходу реакции.

Найдя из уравнения (7) величину w_1 и подставив ее в уравнение (6), получим

$$w_2=-A\frac{d\ln\alpha}{dt}-\frac{dA}{dt}=kA^n. \quad (8)$$

Умножив уравнение (8) на α, будем иметь:

$$-A\frac{d\alpha}{dt}-\alpha\frac{dA}{dt}=kA^n\alpha. \quad (9)$$

Заменив αA величиной общей активности I по уравнению (3), получим:

$$-\frac{d\ln I}{dt}=kA^{n-1}. \quad (10)$$

Таким образом, для промежуточного продукта сложной реакции получается уравнение, в точности совпадающее с уравнением (5) для начального продукта.

Определяя величину I для продукта A в различные моменты реакции, можно вычислить порядок реакции n. Для этой цели проще всего нанести результаты эксперимента на график в координатах $\lg I$ и t. Если экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, то значит $d\lg I/dt=\text{const}$ и порядок реакции $n=1$. Определение порядка реакции обратимых процессов является более сложной задачей, которая также может быть разрешена при помощи кинетического метода.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила
31.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954).
2. М. Б. Нейман, Химическая наука и промышленность 1, № 1, 61 (1956).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ 1-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНА-2 в ЦИКЛОГЕКСАНОН

Недавно нами было установлено, что гидролитическое расщепление окиси мезитила в ацетон на трехзамещенном фосфате кальция в паровой фазе, как и в жидкой фазе в присутствии H^+ и OH^--ионов, протекает через стадию гидратации, которая лимитирует общую скорость процесса. Представлялось интересным изучить гидролитическое расщепление другого α,β-ненасыщенного кетона — 1-циклогексилиденциклогексанона-2, которое, вероятно, также должно протекать по схеме:

O O
+ H_2O ⇄
OH H

O
⇄ 2 =O
OH H

Реакция эта никем ранее не изучалась; имеется лишь патент, согласно которому циклогексанон может получаться из 1-циклогексилиденциклогексанона-2 при нагревании с водой под давлением, лучше с добавлением 0,2% бензойной, адипиновой или борной кислоты [1]. Выход циклогексанона не указан.

Когда работа была завершена и подготавливалась к печати, появился второй патент, в котором рекомендуется проводить реакцию в жидкой фазе под давлением в присутствии щелочных катализаторов [2].

Так как степень сопряжения уменьшается от кетонов типа RCH = CHCOR через кетоны RCR = CHCOR к триалкилзамещенным винилкетонам RCR = CRCOR [3], то следовало ожидать, что гидролитическое расщепление 1-циклогексилиденциклогексанона-2 будет протекать труднее, чем окиси мезитила. Полученные данные подтвердили наше предположение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика анализа. Циклогексанон, образующийся в реакции, отгонялся на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок в виде азеотропа с водой с т. кип. 96—97°, а затем анализировался оксимным методом в присутствии метилоранжа. 1-Циклогексилиденциклогексанон-2 был приготовлен конденсацией циклогексанона в присутствии 60% серной кислоты [4] и имел константы: т. кип. 134—136° (11 *мм*); n_D^{20} 1,5077, которые согласуются с литературными данными [5].

Парофазное расщепление 1-циклогексилиденциклогексанона-2. Реакция проводилась на установке проточного типа. Объем катализатора 20 *мл*. В каждом опыте через катализатор пропускалось 10 *мл* кетона и определенное количество воды. Трехзамещенный фосфат кальция был получен из хлористого кальция и фосфата аммония. Щелочной катализатор приготовлялся пропитыванием окиси алюминия водным раствором соды (10%). В опытах на фосфате кальция максимальный выход циклогексанона за один проход составил 32% и был получен при 400° и времени контакта 10 *сек*. При 460° выход снизился до 8,4%. Продукты побочных реакций не изучались. На катализаторе Na_2CO_3/Al_2O_3 максимальное превращение в циклогексанон составило 48,0% при 300° и времени контакта 10 *сек*. При 350° выход циклогексанона снизился до 35%.

Расщепление 1-циклогексилиденциклогексанона-2 в жидкой фазе. Можно было ожидать, что этот кетон будет значительно труднее реагировать с водой, чем окись мезитила. Действительно, при кипячении 1-циклогексилиденциклогексанона-2 с водным раствором 2%-ной серной кислоты или с 2%-ным раствором гидроокиси натрия в течение 6 *ч* образовались лишь следы циклогексанона.

Далее проводились опыты при повышенных температуре и давлении (таблица).

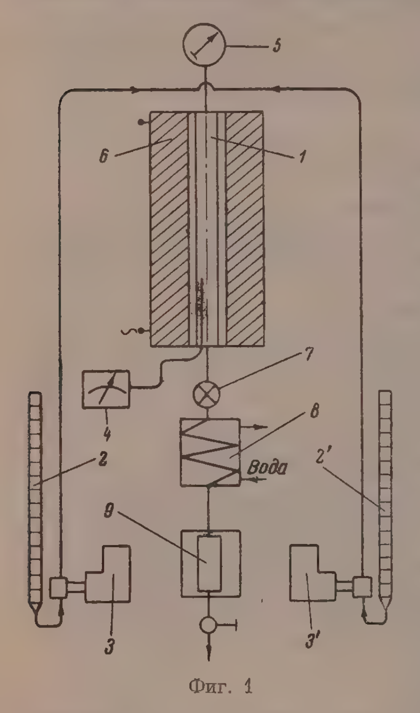
Таблица

Гидролитическое расщепление 1-циклогексилиденциклогексанона-2 в циклогексанон в жидкой фазе

№ опыта	Отношение вода: 1-циклогексилиденциклогексанон		Катализатор, концентрация водного раствора в вес. %	Температура реакции в °C	Давление в *атм*	Продолжительность опыта в часах	Выход циклогексанона в %
	весовое	молярное					
1	5	50	Без	230	26	4	2
2	5	50	NaOH,2	300	85	4	62
3	5	50	NaOH,2	200	16	4	68
4*	5	50	NaOH,2	230	26	2	74
5	5	50	NaOH,2	230	26	1	75
6	5	50	NaOH,2	230	26	0,5	75
7	5	50	NaOH,2	200	16	0,5	33
8	5	50	NaOH,2	230	26	0,5	83
9	5	50	NaOH,2	260	46	0,5	80
10	2	20	NaOH,2	250	40	0,5	91
11	5	50	NaOH, 1	250	40	0,5	80
12	5	50	NaOH,0,5	250	40	0,5	84
13	5	50	NaOH, 0,1	250	40	0,5	6
14	1	10	NaOH, 0,5	250	40	0,5	85
15	5	50	KOH, 0,5	250	40	0,5	86
16	5	50	Na_2CO_3, 0,5	250	40	0,5	84
17	5	50	$Ca(OH)_2$, 0,5	250	40	0,5	8
18	5	50	H_3BO_3, 0,5	250	40	0,5	2

* Во всех опытах, начиная с 4-го, реакция проводилась без вращения автоклава.

Вместе с кетоном в автоклав загружался водный раствор катализатора. Закрывали автоклав, продували азотом, включали обогрев и механизм вращения. Без катализатора превращение в циклогексанон составило лишь 2%. В присутствии гидроокиси натрия (2%) выход циклогексанона достиг 80—90% от теорет. Оптимальной является температура 230—260°. При 300°, по-видимому, протекают уже побочные реакции. Результаты опыта № 4 показали, что вращение автоклава не влияет на выход циклогексанона. Уменьшение продолжительности реакции с 4 *ч* до 30 *мин* не уменьшило выхода циклогексанона (опыты № 4—6). Снижение концентрации раствора щелочи до 0,5% и весового отношения вода: 1-циклогексилиден-циклогексанон-2 с 5 до 1 не снижает выхода циклогексанона (опыты № 10—14). Применение 0,1%-ного раствора щелочи приводит к резкому падению выхода циклогексанона до 6%. В оптимальных условиях с гидроокисью калия и углекислым натрием получаются такие же выходы циклогексанона, как и с гидроокисью натрия (опыты № 15—16).



Фиг. 1

Опыты по установке непрерывного действия. Из проведенных в автоклаве опытов видно, что реакция почти полностью завершается за 30 *мин* и может проводиться без механического перемешивания. Этот метод может быть использован для получения циклогексанона из 1-циклогексилиденциклогексанона-2, который в значительных количествах образуется в качестве побочного продукта при дегидрировании циклогексанола в производстве капролактама. В связи с этим были проведены опыты на установке непрерывного действия (фиг. 1). Циклогексилиденциклогексанон и 0,5%-ный раствор гидроокиси натрия засасывались гидравлическими насосами *3* и *3′* из двух бюреток *2* и *2′* и подавались под давлением по стальным капиллярам в верхнюю часть реактора *1* с диаметром 20 *мм* и длиной 400 *мм*. Температура измерялась при помощи термопары *4*, вставленной в стенку реактора. Реактор снабжен манометром *5* и обогревающей печью *6* с автоматической регулировкой температуры. Реакционная смесь выпускалась из реактора непрерывно через вентиль тонкой регулировки *7*, холодильник *8* и собиралась в приемнике *9*. Таким путем осуществлялась непрерывная подача реагирующих компонентов и отбор продуктов реакции. Опыты проводились при 260° и весовом отношении кетон : вода : щелочь, равном 1 : 1 : 0,05. Среднее время пребывания реагирующих компонентов в реакторе составляло 20, 40 или 60 *мин*. Во всех опытах выход циклогексанона был высоким и колебался в пределах 80—90%.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние катализаторов, температуры и других факторов в реакции гидролитического расщепления 1-циклогексилиденциклогексанона-2 в циклогексанон.

2. Установлено, что в соответствии с меньшей степенью сопряжения расщепление этого кетона протекает труднее, чем окиси мезитила. При проведении реакции в присутствии щелочного катализатора под давлением превращение в циклогексанон достигает 80—90%. Аналогичный результат был получен на установке непрерывного действия.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 875513.
2. Пат. ФРГ 927688.
3. В. И. Есафов, ЖОХ **19**, 1115 (1949).
4. H. Gault, L. Daltrolf, Bull. **12**, 852 (1945).
5. J. Reese, Ber. **75**, 384 (1942).

М. И. БАТУЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. МАТВЕЕВА и А. Д. СНЕГОВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Si...Cl

В одной из предыдущих работ [1] по оптическому исследованию факторов, обусловливающих реакции β-распада кремнеорганических β-галогенидов, мы пришли к выводу, что существенную роль в протекании β-распада, очевидно, играют силы межмолекулярного взаимодействия Si ... Cl. Однако непосредственного подтверждения этого межмолекулярного взаимодействия нами в [1] не было сделано. Возможность такого подтверждения не исключена на путях оптического исследования, на что указывает оптическое проявление одного из частных случаев межмолекулярного взаимодействия — водородной связи. Яркость этого проявления видна, например, в спектрах гидроксильной группы уксусной кислоты; в газовой фазе (изолированные молекулы) частота гидроксила составляет 3578 *см*$^{-1}$ и представлена в комбинационном спектре резко очерченной линией; в жидкой фазе уксусной кислоты гидроксил включен в водородную связь, при посредстве которой образуются цепочные и кольцевые комплексы и спектр его характеризуется уже не отдельной линией, а смещенной в сторону длинных волн полосой, ширина которой достигает ~900 *см*$^{-1}$ (~2700—3600 *см*$^{-1}$)*.

Конечно, водородная связь является весьма специфическим случаем межмолекулярного взаимодействия. Однако общее с водородной связью в рассматриваемом нами случае все же есть — это возмущающее воздействие атома хлора другой молекулы на связи Si — Cl, Si — C данной молекулы и, в свою очередь, возмущающее воздействие атома кремния на связь C — Cl другой молекулы (I), (II), подобно тому как в водородной связи атом кислорода одной молекулы возмущающе воздействует на гидроксильную группу другой. Природа этого возмущающего воздействия в нашем случае и в случае водородной связи конечно различна. Но на основе указанного общего, что имеется в этих двух случаях, можно ожидать и в отношении исследованного нами кремнеорганического β-галогенида — $Cl_3Si — CH_2CH_2— Cl$ некоторого размытия колебательных частот связей Si — Cl, C — Cl, Si — C, что на самом деле и имеет место.

При воздействии атома хлора одной молекулы на атом кремния силильной группы другой молекулы намечается отрыв и атома хлора и силильной группы с образованием $SiCl_4$:

$$\begin{array}{l} Cl_3Si — CH_2CH_2 — Cl \\ Cl — CH_2CH_2 — SiCl_3 \end{array} \rightarrow 2CH_2 = CH_2 + 2\,SiCl_4, \quad \text{(I)}$$

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad Cl_3Si — CH_2CH_2 — Cl \\ Cl_3Si — CH_2CH_2 — Cl \end{array} \rightarrow CH_2 = CH_2 + SiCl_4. \quad \text{(II)}$$

Тенденция к разрыву связи C — Cl означает в какой-то мере ее ослабление, что не может не способствовать размытию ее колебательной частоты в низкочастотную область. Отнесенная к этому колебанию частота 722 *см*$^{-1}$ (1) действительно размыта с низкочастотной ее стороны (фигура, спектр 1). Склонность силильной группы присоединить к себе атом хлора с образованием $SiCl_4$ означает тенденцию к снижению частоты симметричного колебания Si — Cl силильной группы (470 *см*$^{-1}$), так как соответствующее колебание в $SiCl_4$ резко снижено (424 *см*$^{-1}$)**. Фактически это и наблюдается; размытость группы также должна способствовать размытию указанной интенсивной линии 470 *см*$^{-1}$ (фигура, спектр 1) в низкочастотную сторону (имеет форму полоски, середина ее 448 *см*$^{-1}$).

У веществ, близких по составу к исследованному β-галогениду, но у которых нет типа указанных межмолекулярных взаимодействий, нет ни малейшего признака размытости соответствующих линий в низкочастотную сторону (спектры 2—6 на фигуре)***. В растворе циклогексана слабой концентрации размытость указанных линий в низкочастотную сторону исчезает в связи с распадом комплексов.

---

* См. фотографии спектра гидроксильной группы уксусной кислоты в газовой и жидкой фазах в [2].

** Мы не останавливаемся на антисимметричном колебании силильной группы и колебаний связи Si — C из-за меньшей их интенсивности и близости к ним других частот.

*** Спектры соединений 1—6 (фигура) см. в [3], соединения 7 — в конце настоящей статьи.

Мы указывали в [1], что γ-галогенид $Cl_3Si — CH_2CH_2CH_2— Cl$ (III) в соответствующих условиях претерпевает распад на $SiCl_4$ и циклопропан, но не пропилен. В связи с этим нами была указана возможность существования этого γ-галогенида не только в форме (III), но и в форме (IV), способствующей образованию циклопропана:

Cl_3Si / CH_2 \
| CH_2
Cl
\ CH_2 /

(IV)

Большое количество линий в спектре γ-галогенида, значительно превышающее теоретически возможное, наличие сдвоенных, уширенных или слившихся линий и т. д. указывает на то, что в жидкой фазе это соединение, очевидно, существует в смеси двух форм — (III) и (IV), которые как бы растворены друг в друге. При этом форма (III) при растворении ее в форме (IV) не образует комплексов типа (I), (II), которые могли бы обусловить при γ-распаде выделение пропилена. Однако растворение формы (IV) в форме (III) не нарушает внутримолекулярной связи Si ... Cl аналогично тому, как это имеет место и в случае внутримолекулярной водородной связи [4]. Эта связь отражена в спектре также размытием частоты симметричного колебания Si — Cl формы (IV): размытость интенсивной линии 471 $см^{-1}$ в низкочастотную сторону имеет форму полоски (середина ее 457 $см^{-1}$) только несколько более узкую, чем в случае межмолекулярной связи Si ... Cl (аналогично тому, как и в случае внутримолекулярной водородной связи [4]). В форме (III) частота симметричного колебания Si — Cl 490 $см^{-1}$ не размыта, форма (III), как мы упоминали, при растворении в форме (IV) не образует комплексов. Частота C — Cl (712 $см^{-1}$) также размыта.

Спектр комбинационного рассеяния света $Cl_3Si—CH_2CH_2CH_2—Cl$*)

$\Delta\nu см^{-1}$: 92(3*), 108(3*), 122(3*), 170(7), 208(4ш), 231(3ш), 270(2 дв.), 298(7), 369(0), 402(7), 457(2*), 471(6*), 490(9), 562(3*), 574(3*), 591(3*), 657(6ш), 712(5ш), 753(3 ш), 786(4ш), 834(0), 860(2 дв), 893(0), 915(3), 1002(3), 1030(2*), 1042(2*), 1053(2*), 1101(1), 1118(2*), 1175(2*), 1233(3), 1272(4), 1299(3), 1350(3ш, дв), 1394(4ш), 1421(1), 1444(7), 2833(0*), 2850(3*), 2871(3*), 2896(9*), 2921(7*дв), 2945(1*), 2959(7*), 3000(4дв).

В весьма широком крыле линии Релея, простирающемся до $\sim$250 $см^{-1}$, находят отражение межмолекулярные колебания по связям Si ... Cl в комплексах типа (I), (II), аналогично тем, которые наблюдаются при межмолекулярных колебаниях в комплексах с водородной связью [5].

ВЫВОДЫ

Оптически обнаружено межмолекулярное взаимодействие по связям Si ... Cl в $Cl_3Si — CH_2CH_2— Cl$ и внутримолекулярное взаимодействие Si ... Cl в $Cl_3Si— CH_2$-$CH_2CH_2CH_2— Cl$ в жидкой фазе этих веществ.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

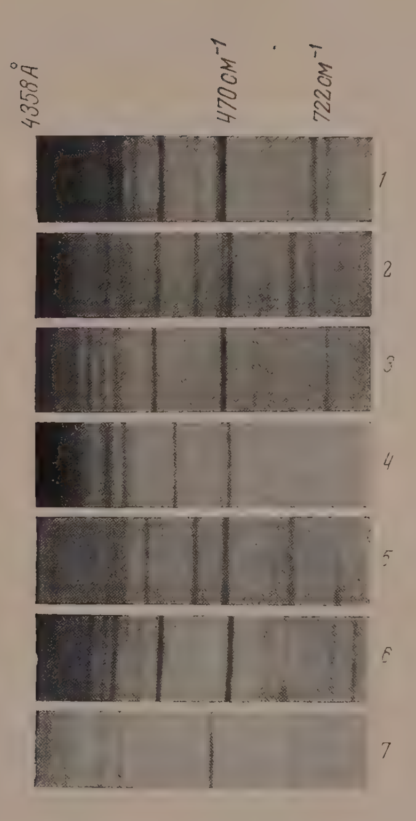
Поступило
24.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, ЖОХ **26**, 2336 (1956).
2. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 402; М. И. Батуев, ДАН **59**, 913 (1948); **53**, 321 (1946); **52**, 405 (1946); ЖФХ **23**, 1399 (1949); **23**, 1405 (1949)
3. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, ЖОХ **26**, 2336 (1956); Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1070; **1956**, 1243.
4. М. И. Батуев, ДАН **28**, 423 (1940); **40**, 315 (1943); **47**, 100 (1945).
5. М. И. Батуев, ЖФХ **21**, 137 (1947); **23**, 1399 (1949); **24**, 381 (1950); Изв. АН СССР, серия физич. **14**, 429 (1950).

---

* Спектр снят на трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей ртутной линии 4358 Å. Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; р — резкая линия; дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.



Спектры комбинационного рассеяния света (от возбуждающей линии 4358 Å): *1*—$Cl_3Si—CH_2CH_2—Cl$; *2* — $Cl_3Si—CH_2CH_2CH_2 — Cl$; *3*—$Cl_3Si—CH_2CH_2SiCl_3$; *4*—$Cl_3Si—CH_2CH_2—CH_3$; *5*—$Cl_3Si — CH(Cl)—CH_3$; *6*—$Cl_3—CH(Cl)CH_2—SiCl_3$; *7*—$Cl_3Si—CH_2—Cl$

М. Г. ВОРОНКОВ

ТРИАЛКИЛФТОРСИЛАНЫ

Наиболее простой способ получения триалкилфторсиланов основан на реакции расщепления гексаалкилдисилоксанов фтористым водородом в присутствии водоотнимающих веществ (обычно серная кислота):

$$R_3SiOSiR_3 + 2HF \xrightarrow{-H_2O} 2R_3SiF.$$

Эту реакцию до сих пор осуществляли действием на растворы гексаалкилдисилоксанов в серной кислоте либо безводного фтористого водорода [1], либо фтористого аммония, дающего с H_2SO_4 фтористый водород [2].

Нами синтезирован ряд триалкилфторсиланов (см. табл.) без применения безводного фтористого водорода, работа с которым представляет известные неудобства. Для этой цели мы применили реакцию гексаалкилдисилоксанов с серной кислотой и бифторидами калия или аммония, протекающую по схеме:

Таблица

Триалкилфторсиланы R_3SiF

R	Т.кип. в °С при 760 *мм*	d_4^{20}	d_4^{25}	n_D^{20}	Найдено F в %	Вычислено F в %	Выход в %
CH_3	16,4	0,7946*	—	—	20,50; 20,42	20,61	85
C_2H_5**	109,4	0,8360	0,8326	1,3900	14,15; 14,17	14,15	85
n-C_3H_7	174,5	0,8384	0,8351	1,4117	10,79; 10,81	10,77	86
n-C_4H_9***	225,3	0,8404	0,8372	1,4238	8,71; 8,72	8,70	88

* d_4^0

** СКРΔ$^\nu$ *см*$^{-1}$: 235 (1), 246 (1), 306 (1 д), 395 (1 д), 480 (1д), 572 (10), 585 (5), 632 (1), 679 (1д), 744 (1шд), 801 (о), 832 (1д), 973 (5д), 1008 (4д), 1111 (1д), 1226 (2), 1239 (2), 1411 (5д), 1463 (8ш), 2386 (15ш), 2895 (4), 2944 (2), 2966 (10).

*** СКРΔ$^\nu$ *см*$^{-1}$: 273 (3ш), 410 (2), 610 (3), 650 (2ш), 746 (1), 790 (1), 835 (2), 854 (3), 888 (6), 963 (4), 1026 (1), 1048 (6), 1080 (6), 1137 (0), 1194 (5), 1289 (4), 1305 (4), 1338 (3), 1408 (4), 1446 (8ш), 1456 (3), 2660 (ош), 2695 (ош), 2733 (2), 2850 (2ш), 2881 (15ш), 2910 (4ш), 2938 (8), 2960 (10ш).

$$R_3SiOSiR_3 + KHF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} 2R_3SiF + KHSO_4$$

Так как эти бифториды содержат фтора на 16—17% больше, чем соответствующие безводные фториды, то расход их оказывается соответственно меньше, что делает синтез триалкилфторсиланов более экономичным.

Синтез осуществлялся внесением бифторида при перемешивании в охлаждаемый до 0° сернокислый раствор гексаалкилдисилоксана *. Образующийся при этом триалкилфторсилан непосредственно отгонялся от реакционной смеси при обычном или пониженном давлении, или же отделялся, а затем очищался перегонкой. Выходы триалкилфторсиланов достигают 85—88%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триметилфторсилан. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и нисходящим холодильником, помещали 350—450 *мл* концентрированной серной кислоты, охлажденной до 0°, и постепенно прибавляли 162 *г* (1 *мол*) гексаметилдисилоксана с т. кип. 100,3° (760 *мм*). К полученному таким образом сернокислому раствору присыпали небольшими порциями, при перемешивании и охлаждении, 117 *г* (1,5 *мол*) сухого бифторида калия. По прибавлении всего KHF_2 раствор перемешивали при охлаждении еще 10 *мин*, а затем нагревали на водяной бане и собирали отгоняющийся триметилфторсилан в ловушку, охлаждаемую до —75°. Выход освобожденного от следов HF перегонкой над безводным KF, триметилфторсилана, с т. кип. 16—17° составляет 156,5 *г* или 85% от теорет.

Триэтилфторсилан. К охлаждаемому до 0° раствору 24,7 *г* (0,1 *мол*) гексаэтилдисилоксана с т. кип. 236,3° (760 *мм*) в 50 *мл* серной кислоты прибавляли при перемешивании 11,9 *г* (0,15 *мол*) бифторида калия. Затем смесь перемешивали еще 10 *мин*

* Исходные гексаалкилдисилоксаны синтезированы реакцией соответствующих магнийхлоралкилов с гексахлордисилоксаном [3].

при охлаждении и 30 *мин* при комнатной температуре. Отделяли верхний слой, а нижний экстрагировали петролейным эфиром с т. кип. 28—38°. Перегонка на колонке, после отгонки растворителя, дала 22,8 *г* триэтилфторсилана с т. кип. 109—111°, т. е. 85% от теорет.

Аналогичным путем получены три-н.пропилфторсилан и три-н.бутилфторсилан. Физические константы полученных триалкилфторсиланов, очищенных от следов HF обработкой безводным KF и вторично перегнанных на колонке, их выходы и данные анализа [4] приведены в таблице.

Следует отметить, что эти константы значительно отличаются от приведенных в литературе [5] и вошедших во все справочные таблицы и являются более надежными. Здесь же приводятся спектры комбинационного рассеяния $(C_2H_5)_3SiF$ и $(n\text{-}C_4H_9)_3SiF$ *.

ВЫВОДЫ

Получено 4 триалкилфторсилана взаимодействием сернокислых растворов гексаалкилдисилоксанов с бифторидами калия или аммония и описаны их физические свойства и спектры комбинационного рассеяния.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
3. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Bluestion, J. Am. Chem. Soc., 70, 3068 (1948); ам. пат. 25198, 1950, Chem. Abs. 45, 2017 (1951).
2. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Digilrgio, F. C. Whitore, J. Am. Chem. Soc. 70, 433 (1948); E. A. Flood, I. Am. Chem. Soc. 55, 1735, (1933).
3. М. Г. Воронков, ЖОХ 25, 469 (1955).
4. N. S. Marans, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 73, 5127 (1951).
5. J. A. Gierut, F. J. Sowa, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc. 58, 897 (1936).

В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ОТДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ ОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗАХ

В результате проведенных исследований [1, 2] было установлено, что оксицеллюлозы обладают способностью избирательно поглощать ионы трехвалентного железа. Это подтверждается тем, что для элюирования железа из оксицеллюлозы необходимо применять раствор кислоты бо́льшей концентрации, чем для элюирования других исследованных катионов. Это свойство мы использовали для разделения смеси катионов, состоящей из трехвалентного железа и какого-либо другого катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились по методике, описанной нами ранее [1]. Количество исследуемой смеси растворов равнялось 100 *мл*. Навеска оксицеллюлозы (12,2% COOH, обменная способность 2,7 *мг-экв/г*) бралась с расчетом полной сорбции ионов железа. Фильтраты анализировались на содержание катионов соответствующими колориметрическими методами (роданидным, диметилглиоксимным, дитизоновым) [3]. Данные по отделению никеля и цинка от трехвалентного железа приведены в табл. 1. По этой же

Таблица 1

Данные по отделению Ni^{+2} и Zn^{+2} от Fe^{+3}

№ по пор.	Разделяемая смесь Fe^{+3}/X^{+2}*	Навеска оксицеллюлозы в *г*	Взято Fe^{+3}/X^{+2} в *мг*	Найдено в фильтрате X^{+2} в *мг*	Содержание Fe^{+3} в фильтрате
1	Fe^{+3}/Ni^{+2}	2	50+50	49,0	Нет
2	Fe^{+3}/Ni^{+2}	2	50+50	50,0	»
3	Fe^{+3}/Ni^{+2}	0,5	5+50	29,5	»
4	Fe^{+3}/Zn^{+2}	2	50+50	48,0	»
5	Fe^{+3}/Zn^{+2}	2	50+50	48,5	»
6	Fe^{+3}/Zn^{+2}	0,5	5+50	49,1	»

* X^{+2} — двухвалентный катион.

* Спектры комбинационного рассеяния любезно сняты В. А. Колесовой.

методике нами были проведены опыты по количественному отделению трехвалентного железа от других катионов. Данные приведены в табл. 2.

Следы второго катиона, оставшиеся на оксицеллюлозе, могут элюироваться 0,01N раствором соляной кислоты без вымывания железа. Поэтому данный метод может быть распространен и на отделение Fe^{+3} от других катионов.

Таблица 2

Отделение трехвалентного железа от некоторых катионов

Навеска оксицеллюлозы 2 *г*: исходная смесь катионов; 50 *мг* Fe^{+3}50 *мг* X^{+2}*

№ по пор.	Разделяемая смесь Fe^{+3}|X^{+3}	Наличие в фильтрате Fe^{+3}	Содержание Fe^{+3} в элюате
1	Fe^{+3}/Co^{+2}	Нет	49,8
2	Fe^{+3}/Cu^{+2}	»	49,5
3	Fe^{+3}/Pb^{+2}	»	50,0
4	Fe^{+3}/Sr^{+2}	»	50,1
5	Fe^{+3}/Mg^{+2}	»	9,2
6	Fe^{+3}/Ca^{+2}	»	49,0
7	Fe^{+3}/Ba^{+2}	»	50,0
8	Fe^{+3}/Al^{+3}	»	49,5

Таблица 3

Сравнение pH при сорбции катионов и pH при осаждении их гидроокисей

Катион	pH при сорбции	pH при осаждении гидроокиси
Ni^{+2}	6	7—8
Cu^{+2}	4,7	5
Fe^{+3}	1,8	2—3

В основу разделения катионов положено наше наблюдение сорбции ионов в зависимости от pH среды. Нами показано, что Fe^{+3} полностью сорбируется при pH$\sim$2, Cu^{+2} — при pH $\sim$ 5, Ni^{+2} — при pH $\sim$ 6. Таким образом, прочность связи ионов с оксицеллюлозой в кислой среде увеличивается по ряду: Ni^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+3}. Значения pH, при которых происходит полная сорбция катионов, близки к значениям pH, при которых выпадают гидроокиси указанных металлов, что видно из табл. 3.

На основании этого можно предвидеть эффект разделения катионов. Данная методика может быть применена для разделения других катионов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено количественное отделение на оксицеллюлозе ионов Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Sr, Mg, Ca, Ba, Al от ионов трехвалентного железа.
2. Сделано наблюдение, что pH раствора, при котором происходит полное поглощение данного иона оксицеллюлозой, лежит вблизи значения pH осаждения его гидроокиси, чем можно руководствоваться при разделении ионов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов и Н. Я. Леншина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 506.
2. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, № 1.
3. А. К. Бобко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951; Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1946.

О. П. ГОЛОВА, А. М. ПАХОМОВ и И. И. НИКОЛАЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА

При рассмотрении различных свойств целлюлозы необходимо иметь в виду два основных свойства целлюлозы как полимерного соединения: длину цепи макромолекулы (степень полимеризации) и надмолекулярную структуру препарата целлюлозы (плотность упаковки макромолекул в единице объема). При изучении превращений целлюлозы в гетерогенной среде представляется затруднительным получить точные данные о влиянии этих двух свойств. Здесь часто на ход реакции оказывает воздействие ряд других факторов, например доступность реагента, его адсорбируемость, приро-

да растворителя, среда и т. п. Исследование превращений целлюлозы в твердом состоянии путем термического распада целлюлозы позволяет охарактеризовать роль длины цепной молекулы, поскольку в этом случае устраняется влияние жидкой фазы и осложняющее воздействие отмеченных факторов. Влияние структуры (плотности упаковки) целлюлозы на процесс образования левоглюкозана нами изложено ранее [1].

В данной работе приводятся результаты исследования влияния степени полимеризации на выход левоглюкозана, как главного первичного продукта при термическом распаде целлюлозы в вакууме, а также сообщаются результаты исследования по выяснению влияния минимальной длины цепи (дисахарид) на получение левоглюкозана. Исследования о получении левоглюкозана из моносахарида (β-*d*-глюкозы), из трисахарида, пентасахарида и т. д. нами будут сообщены отдельно.

В исследовании применялись образцы целлюлозы с различной степенью полимеризации, от 1000 до 150, обладающие идентичной надмолекулярной структурой (одинаковой плотностью упаковки макромолекул). Работа велась с хлопковой целлюлозой, очищенной по стандартному методу Корея и Грея и затем обработанной в течение различного времени слабой кислотой. Полученные образцы целлюлозы охарактеризованы по величине степени полимеризации, содержанию карбонильных групп (определенных по гидроксиламинному методу) и карбоксильных групп (по кальцеацетатному методу).

Как известно, при гидролизе целлюлозы в слабо кислой среде сохраняется постоянство скорости реакции после начального периода [2]. Поэтому образцы были взяты после этого периода гидролиза. Измерение кривых сорбции и десорбции для отдельных образцов показало идентичность соответствующих кривых и одинаковую гидролизуемость. Эти характеристики препарата целлюлозы указывают на сохранение плотности упаковки данного образца.

Образцы целлюлозы были подвергнуты термическому воздействию в вакууме в оптимальных условиях образования левоглюкозана. Процесс термического распада целлюлозы характеризовался выходом технического левоглюкозана (пастообразного дистиллата), легколетучих веществ (вымораживаемых в ловушках жидким азотом) и сухого остатка. Состав технического левоглюкозана характеризовался содержанием левоглюкозана, определяемого по приросту редуцирующих веществ после гидролиза твердого дистиллата. Экспериментальные результаты приведены в таблице. Изменение степени полимеризации в образцах целлюлозы от 1000 до 150 (1000, 450, 200, 150) не оказывает влияния на образование левоглюкозана; выход левоглюкозана составляет 59—63%.

Таблица

Влияние степени полимеризации целлюлозы на образование левоглюкозана

Степень полимеризации	Содержание функциональных групп на 100 глюкозных остатков		Выход продуктов термо-распада в % к целлюлозе		Сухой остаток	Состав твердого дестиллата: редуцирующие вещества		Выход левоглюкозана в % к целлюлозе
	COH-групп	COOH-групп общих	твердый дестиллат	фракция выморaж. жидким азотом		до гидролиза	после гидролиза	
1000	0,510	0,144	78	15	4,8	6,0	96,0	63,0
450	0,530	0,144	72	18	5,6	13,7	94,0	59,0
200	0,638	0,144	76	18	4,8	13,0	93,0	61,0
190	0,748	0,144	74	19	6,6	12,0	92,6	60,0
150	0,928	0,144	75	15	5,9	11,3	91,8	60,0

Для выяснения вопроса о влиянии минимальной длины цепи на образование левоглюкозана были проведены исследования термического воздействия на целлобиозу в вакууме в тех же условиях, что при разложении целлюлозы. В литературе имеются относительно терморaспада целлобиозы данные Паддингтона [3]. Паддингтон подвергал целлобиозу термической обработке при температурах 210—240°, давлении 10^{-4} *мм* и оценивал процесс по нарастанию количеств H_2O, CO и CO_2 во времени. Паддингтон пришел к выводу, что при этом процессе левоглюкозана не образуется.

Наши исследования установили, что при термическом воздействии на целлобиозу в вакууме образуется сиропообразный дестиллат (выход 25%), содержащий ~60% редуцирующих веществ и дающий после гидролиза прирост редуцирующих веществ всего лишь 12%. Если последнее значение связать с образованием левоглюкозана, то выход левоглюкозана был бы всего лишь 3,5%, считая по целлобиозу. Необходимо отметить, что полученный сиропообразный дестиллат не кристаллизовался при стоянии в течение двух лет в вакуумном эксикаторе, несмотря на то, что была внесена затравка кристаллического левоглюкозана.

ВЫВОДЫ

1. Изменение длины цепи целлюлозы от 1000 до 150 глюкозных остатков, при сохранности физической структуры целлюлозы, не оказывает влияния на выход левоглюкозана, который составляет 59—63%.

2. Длина цепи, состоящей из двух глюкозных остатков (целлобиоза), не обеспечивает значительного образования левоглюкозана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, ДАН 112, № 3 (1957).
2. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Изд. АН СССР, 1953, стр. 248.
3. J. E. Puddington, Can. J. Research 26, 415 (1948).

А. М. ПАХОМОВ, О. П. ГОЛОВА и И. И. НИКОЛАЕВА

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ТРИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

Попытка изучения термического распада простых эфиров целлюлозы в вакууме впервые была сделана Гессом и Виттельсбахом [1], применившими для этой цели этилцеллюлозу. Однако ввиду низкого выхода продуктов распада авторы отказались от дальнейшего их исследования. Почти одновременно Релли [2] подвергал термическому распаду диметил- и триметилцеллюлозы; он указал, что им получены диметил- и триметиллевоглюкозаны, однако положения ангидридных мостиков в этих соединениях не были установлены.

При термораспаде триметилцеллюлозы в вакууме следует ожидать разрыва глюкозидной связи 1,4 с возможным образованием 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5 глюкопиранозы (II). Указание Релли об образовании в этих условиях 2,3,4-триметил-1,6-ангидро-1,5 глюкопиранозы (триметиллевоглюкозана) (I) нуждается в проверке.

H
C
$HCOCH_3$
O CH_3OCH O
$HCOCH_3$
HC
CH_2 (I)

H
C
$HCOCH_3$
O CH_3OCH O
HC
HC
CH_2OCH_3 (II)

По Релли, терморасапад триметилцеллюлозы до триметиллевоглюкозана представлял собой только деполимеризацию. В соответствии с современным представлением о строении целлюлозы для образования триметиллевоглюкозана из триметилцеллюлозы необходима последующая изомеризация, которая нам кажется маловероятной. Эта изомеризация должна заключаться в перемещении метильной группы метоксила при шестом углероде к гидроксилу при четвертом углероде.

Выяснение возможности образования указанных ангидридов при терморасападе триметилцеллюлозы в вакууме представляет значительный интерес. Идентификация в продукте терморасапада триметилцеллюлозы 2,3,6-триметил-1,4-ангидроглюкозы могла бы служить подтверждением тому предположению, что путем терморасапада триметилцеллюлозы с блокированными гидроксильными группами можно фиксировать разрыв глюкозидной связи 1,4. Напротив, установление присутствия триметиллевоглюкозана позволило бы заключить о возможности последующей изомеризации фрагмента молекулы триметилцеллюлозы, образовавшегося в результате разрыва глюкозидной связи.

Для выяснения этих вопросов, в опровержение или в подтверждение указания Релли, нами и было проведено исследование терморасапада триметилцеллюлозы в вакууме и определено строение образующегося ангидрида глюкозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшаяся нами триметилцеллюлоза была получена по реакции переэтерификации вторичного ацетата. Триметилцеллюлоза подвергалась термическому распаду в оптимальных условиях образования левоглюкозана из целлюлозы. При этом пастообразный продукт термического распада триметилцеллюлозы в процессе его получения удалось собрать в виде двух фракций. Первая фракция в количестве 33% от веса дистиллата представляла собой светлое сиропообразное вещество. Вторая фракция (67%), по виду более темная, была твердой при комнатной температуре. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Содержание OCH_3 в триметилцеллюлозе в %	Выходы в % к триметилцеллюлозе		Содержание OCH_3 в %	
	пастообразного дистиллата	неперегоняющегося сухого остатка	в светлой фракции	в темной фракции
44,6*	71,0	4,5	39,0	42,0

* Полностью этерифицированная целлюлоза должна содержать 45,6% метоксильных групп.

Для очистки продуктов пиролиза триметилцеллюлозы вначале мы применили перегонку в высоком вакууме (при $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*), рекомендованную в литературе для очистки простых эфиров углеводов [3]. Оказалось, однако, что перегонка продукта термического распада триметилцеллюлозы сопровождалась значительным разложением. Поэтому очистка продуктов тераораспада методом разгонки в высоком вакууме была оставлена.

Для идентификации продуктов термораспада триметилцеллюлозы нами применялся метод, предложенный Робертсоном [4] для разделения 2,3,4- и 2,3,6-триметилглюкоз. Метод заключался в переведении глюкоз в соответствующие глюкозиды и в разделении последних, пользуясь различием в их растворимости. Обе фракции продукта термического распада триметилцеллюлозы (темная и светлая) исследовались отдельно.

Гидролизом в разбавленной соляной кислоте вторую фракцию (темную) переводили в смесь соответствующих глюкоз. Водный раствор после нейтрализации $BaCO_3$ упаривали в вакууме досуха, сухой остаток размельчали и несколько раз экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт упаривали в вакууме, остаток при хранении в вакуум-эксикаторе частично закристаллизовался. Выделить кристаллы в чистом виде не удалось. Частично закристаллизовавшийся продукт, полученный с выходом 64% от теорет., считая на исходный ангидрид триметилглюкозы, растворяли в абсолютном метиловом спирте и раствор насыщали сухим газообразным хлористым водородом для получения соответствующих метилглюкозидов. Реакционную смесь нагревали на водяной бане и затем упаривали в вакууме до постоянного веса. Остаток — сиропообразную жидкость, полученную с выходом 76% от теорет., считая на триметилглюкозу, растворяли в минимальном количестве воды и многократно экстрагировали хлороформом. В случае присутствия в продукте реакции обоих предполагаемых метилглюкозидов следовало ожидать, что метилглюкозид 2,3,6-триметилглюкозы перейдет в хлороформ, в то время как метилглюкозид 2,3,4-триметилглюкозы останется в водном растворе.

Хлороформенный раствор упаривали в вакууме досуха и остаток в виде желтого сиропа гидролизовали до триметилглюкозы. Остаток после упаривания нацело закристаллизовался, выход его 70,5% от теорет. Температура плавления вещества после кристаллизации из абсолютного эфира 112—115°. Такую же температуру плавления имеет и 2,3,6-триметилглюкоза (112—115°). Водный раствор также упаривали в вакууме, полученный незначительный остаток гидролизом переводили в глюкозу, которая нацело закристаллизовалась. После кристаллизации из абсолютного эфира вещество плавилось также при 112—115°.

По литературным данным [4], 2,3,4-триметилглюкоза представляет собой сиропообразную жидкость. В случае присутствия 2,3,4-триметилглюкозы, 2,3,6-триметилглюкоза не кристаллизуется. Так как продукты гидролиза метилглюкозидов, содержавшиеся в хлороформенном и водном растворах, по упаривании растворителей полностью закристаллизовались, можно считать, что темная твердая фракция продуктов пиролиза триметилцеллюлозы не содержит 2,3,4-триметил-1,6-ангидроглюкопиранозы, т. е. триметиллевоглюкозана.

При исследовании светлой фракции продуктов пиролиза триметилцеллюлозы по описанной методике сразу же после первой стадии (гидролиза) была получена белоснежная кристаллическая 2,3,6-триметилглюкоза с температурой плавления 110—114°. Выход ее 80% от теорет. Это указывает на то, что светлая фракция продук-

тов пиролиза триметилцеллюлозы также не содержит 2,3,4-триметил-1,6-ангидроглюкозы, которая при описанной обработке должна была превратиться в 2,3,4-триметилглюкозу.

Таким образом, полученные данные опровергают указание Релли о том, что триметилангидроглюкоза, образовавшаяся при термораспаде триметилцеллюлозы в вакууме, является триметиллевоглюкозаном. Полученная нами триметилангидроглюкоза представляет собой 2,3,6-триметил-1,4-ангидроглюкозу, образование которой должно являться результатом разрыва глюкозидной связи 1,4 без последующей изомеризации.

ВЫВОДЫ

1. Изучен термический распад триметилцеллюлозы в вакууме. Показано, что среди продуктов распада присутствует 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкопираноза.

2. Литературные данные об образовании в этих условиях 2,3,4-триметил-1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы не подтвердились.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, W. Wittelsbach, Z. Electrochem. **26**, 237, 251 (1920).
2. J. Reiley, Helv. **4**, 616 (1921).
3. Ch. D. Hurd, R. W. Ligett, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2659 (1941).
4. G. J. Robertson, J. Chem. Soc. **1933**, 737.

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цена 10 р. 50 к.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сообщает, что с № 1 1957 г. в журнале введены следующие разделы:

1. Неорганическая и аналитическая химия,
2. Физическая химия,
3. Органическая и биологическая химия,
4. Краткие сообщения,
5. «Письма редактору»,
6. Хроника,

«Письма редактору» должны представлять собой очень краткое (не больше 1 стр. на машинке) изложение принципиально важного открытия, новой реакции, явления, закономерности и т. д.

«Письма редактору» печатаются в очередном номере журнала и предусматривают возможность последующего опубликования статьи по этому же вопросу в «Известиях АН СССР, Отделение химических наук» или в других журналах.

Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»